



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89120848.0

(51) Int. Cl. 5: C07D 231/12, C07D 231/54,
C07D 231/56, C07D 231/16,
C07D 271/07, C07D 249/12,
C07D 471/04, C07D 405/12,
C07D 407/12, C07C 255/66,
A01N 43/56

(22) Anmeldetag: 10.11.89

(30) Priorität: 23.11.88 DE 3839480

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
Gelbelstrasse 9
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: Kunisch, Franz, Dr.
Zum Hahnenberg 20
D-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)
Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.

Carl-Duisberg-Strasse 329

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Ooms, Pieter, Dr.

Doerperhofstrasse 16

D-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: Schaliner, Otto, Dr.

Noldeweg 22

D-4019 Monheim(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: Krauskopf, Birgit, Dr.

Kicke 19

D-5060 Bergisch-Gladbach 1(DE)

Erfinder: Strang, Harry, Dr.

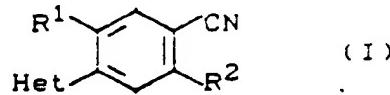
Helderweg 53

D-4000 Düsseldorf 31(DE)

(54) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

A1

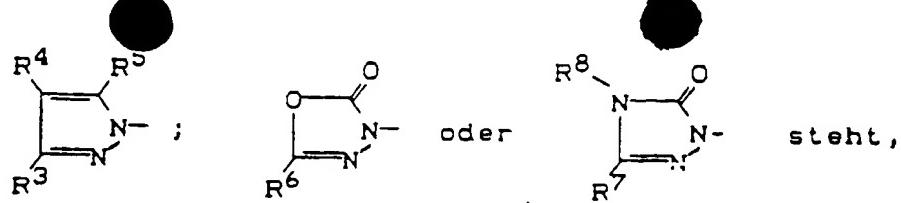
(57) Die Erfindung betrifft neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

Het für einen Heterocyclus der Formel

EP 0 370 332 A1



R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
 und die übrigen Reste die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren sowie neue
 Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren

Die Erfindung betrifft neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, mehrere Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

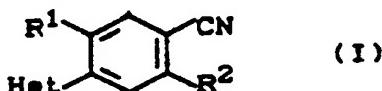
Es ist bekannt, daß bestimmte N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, wie beispielsweise die Verbindung 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrazol herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP 200

5 872).

Die herbizide Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen gegenüber Problemunkräutern ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

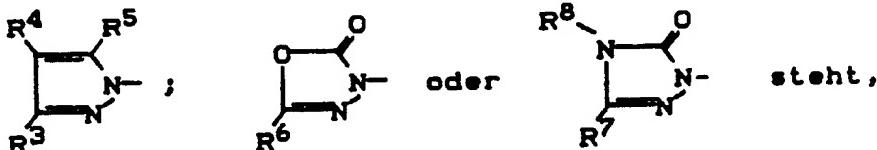
Über eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung der vorbekannten Verbindungen ist bisher nichts
10 bekannt

Es wurden neue N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



in welcher
20 Het für einen Heterocyclus der Formel

25



30

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

wobei

R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder

R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,

R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

35 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

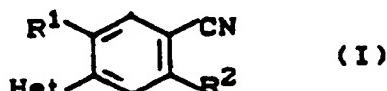
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht oder

40 R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und

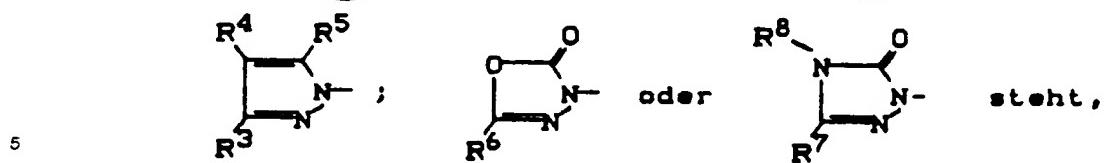
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

gefunden.

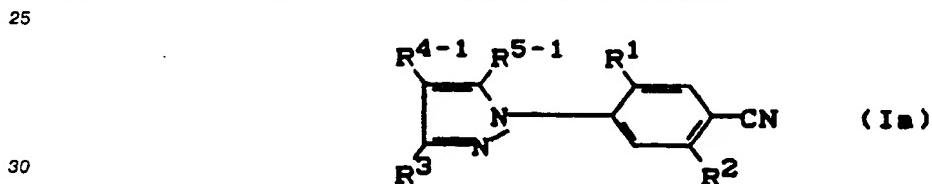
Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),



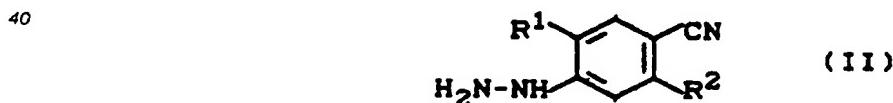
in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel



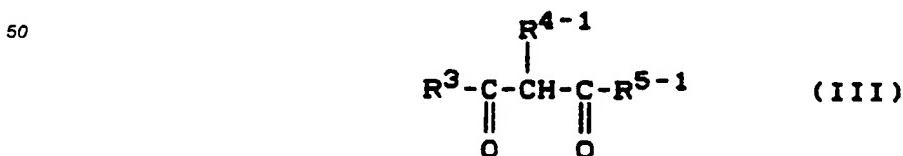
- R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
wobei
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes AlkandiyI stehen,
R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenenkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenenkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenenkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht oder
R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes AlkandiyI stehen,
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
nach einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren erhält:
(a) Man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia),



- in welcher
R⁴⁻¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder gemeinsam mit R³ für einen zweifach verknüpften
AlkandiyIrest steht,
R⁵⁻¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



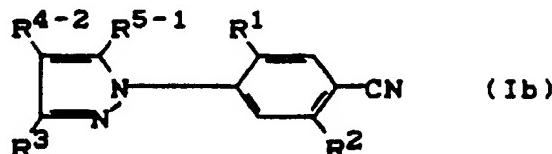
- 45
- in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit 1,3-Diketonen der Formel (III),



- in welcher
R³, R⁴⁻¹ und R⁵⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
oder mit Derivaten dieser Diketone, wie beispielsweise Enolethern, Enolestern, Ketalen, Enolether-Ketalen,

Enaminen oder β -Halogenvinylketonen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (b) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ib),

5

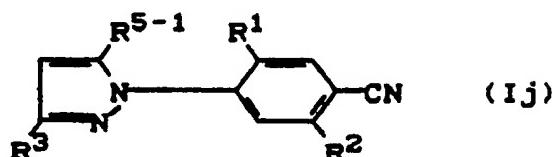


10

in welcher

 R^{4-2} für Halogen steht, R^{5-1} für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und15 R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ij),

20



25

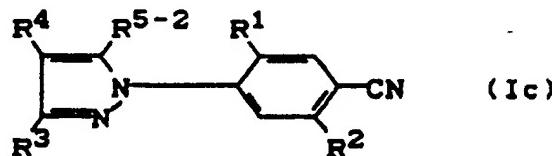
in welcher

 R^1 , R^2 , R^3 und R^{5-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Halogenierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;

(c) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ic),

30



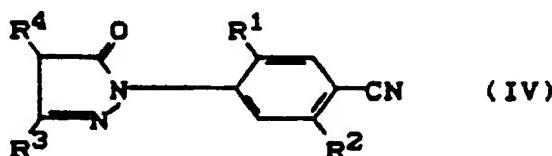
35

in welcher

 R^{5-2} für Halogen steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

40 wenn man N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV),

45



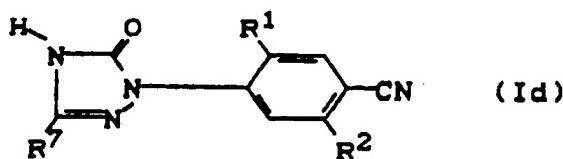
55

in welcher

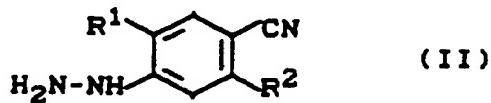
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

50 mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;

(d) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),



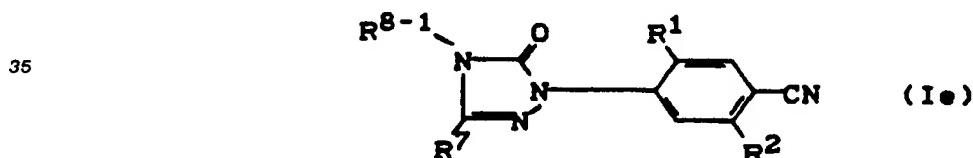
in welcher
R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
10 wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



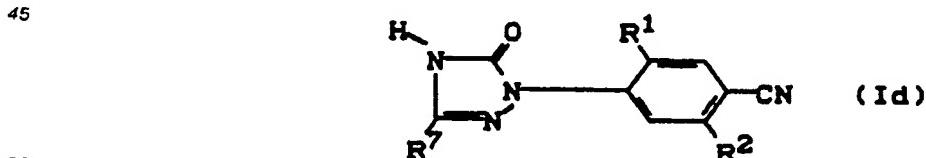
in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
20 mit Iminocarbonestern der Formel (V),



in welcher
R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils für Alkyl stehen und
30 R⁷ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt;
(e) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ie),



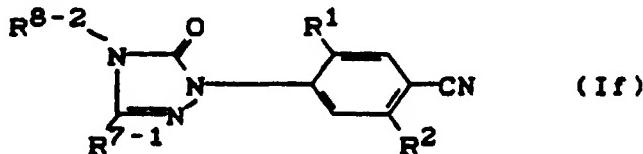
40 in welcher
R⁸⁻¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht und
R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),



50 in welcher
R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Alkylierungsmitteln der Formel (VI),
55 R⁸⁻¹-E¹ (VI)
in welcher
R⁸⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
E¹ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (f) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (If),

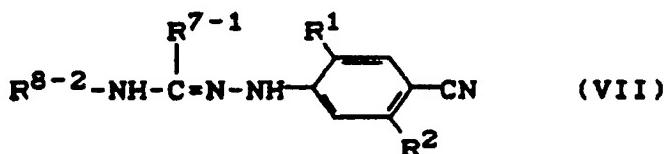
5



10

in welcher
 R⁷⁻¹ und R⁸⁻² gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest stehen,
 wenn man Amidrazone der Formel (VII),

15

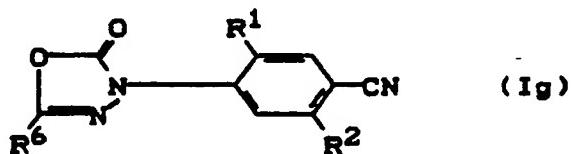


20

25

in welcher
 R⁷⁻¹ und R⁸⁻² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
 eines Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (g) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ig),

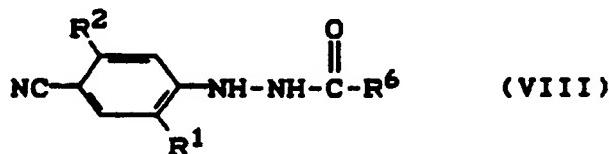
30



35

in welcher
 R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man Phenylhydrazide der Formel (VIII),

40

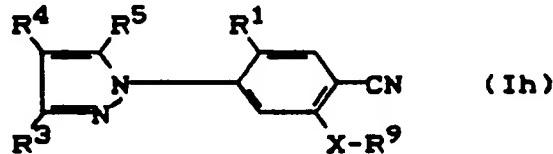


45

50

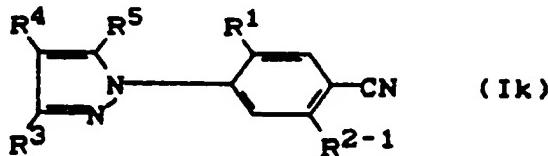
in welcher
 R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Reaktionshilfsmittels umsetzt;
 (h) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ih),

55



in welcher
 R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁹ und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 alternativ auch, wenn man
 (α) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik),

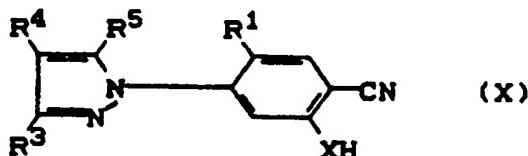
5



10

in welcher
 R²⁻¹ für Halogen steht und
 15 R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),
 R⁹-XH (IX)
 in welcher
 R⁹ und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt oder wenn man
 (β) (Thio)Phenolderivate der Formel (X),

25



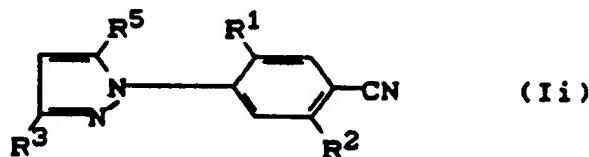
30

in welcher
 R¹, R³, R⁴, R⁵ und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkylierungs- bzw. Acylierungsmitteln der Formel (XI),
 R⁹-E² (XI)

35

in welcher
 R⁹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 E² für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt;
 40 (i) man erhält N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ii),

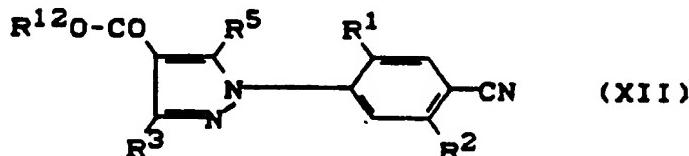
45



in welcher

50 R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
 alternativ auch, wenn man 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII),

55



in welcher

R¹² für Alkyl steht und

R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

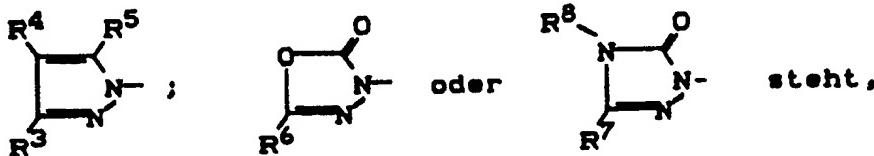
in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels verseift und anschließend thermisch decarboxyliert.

5 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) herbizide und pflanzenwachstumsregulatorische Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) eine deutlich höhere herbizide Wirksamkeit gegenüber wichtigen Problemunkräutern bei einer vergleichbar guten oder besseren Kulturpflanzenselektivität im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen, wie beispielsweise die Verbindung 1-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrazol, welche chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

10 Darüberhinaus zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) unerwarteterweise zusätzlich eine pflanzenwachstumsregulierende Wirkung.

15 Die erfindungsgemäßen N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen Het für eine Heterocyclus der Formel



25

R¹ für Wasserstoff; Fluor, Chlor oder Brom steht und

R² für Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

wobei

30 R³ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und

35 R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder

35 R³ und R⁴ gemeinsam für einen zweifachverknüpften Alkandiyrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,

40 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

45 R⁷ für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

55 R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen

5 R⁹ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenal-

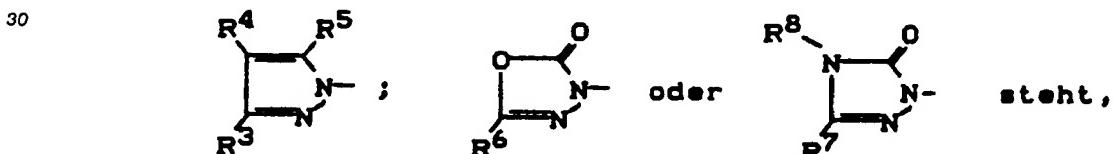
10 koxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, (Bis-Alkoxy)alkyl, (Bis-Alkylthio)alkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxy carbonylalkyl oder Alkoxyalkoxycarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxycarbonylalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im

15 geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁹ außerdem für jeweils gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Oxetanylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyloxycarbonylalkyl oder Tetrahydropyranylalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen steht oder R⁹ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach

20 gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder

25 verschiedenen Halogenatomen und X für Sauerstoff oder Schwefel steht

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen Het für einen Heterocyclicus der Formel



R¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und R² für Fluor, Chlor oder für einen Rest -X-R⁹ steht, wobei

40 R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht und R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht oder

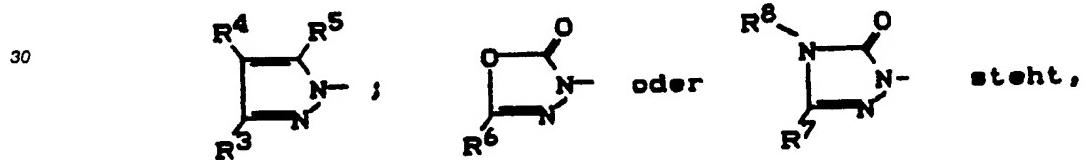
45 R³ und R⁴ gemeinsam für einen 1,3-Propandiylrest, einen 1,4-Butandiylrest oder einen 1,5-Pentandiylrest stehen, R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl steht,

50 R⁶ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl, für Chlorpropargyl, für Methoxymethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

55 R⁷ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl, für Chlorpropargyl, für Methoxymethyl oder für jeweils

gegebenenfalls ein-bis fünf, gleich oder verschieden durch Fluor, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht und R⁸ für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i- oder Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl oder für Chlorpropargyl steht oder R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen 1,3-Propandiyrest, einen 1,4-Butandiyrest oder einen 1,5-Pentandiyrest stehen, R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl steht, außerdem für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkinyl oder Halogenalkenyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom steht, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxy carbonylalkyl oder Alkoxyalkoxycarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht, außerdem für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Fluor oder Chlor substituiertes Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropyloxycarbonylmethyl, Cyclopentyloxycarbonylmethyl, Cyclohexyloxycarbonylmethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Oxetanyl-methyl, Oxetanylethyl, Tetrahydrofuranylmethyl, Tetrahydrofuranylethyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- 20 nylmethyl, Tetrahydropyranylmethyl oder Tetrahydropyranylethyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein- jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio und 25 X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen Het für einen Heterocyclicus der Formel



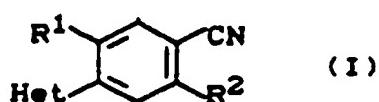
35 R¹ für Wasserstoff oder Fluor steht und
R² für Fluor oder für einen Rest -X-R³ steht, wobei
R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht und
40 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl steht oder
R³ und R⁴ gemeinsam für einen 1,3-Propandiyrest oder für einen 1,4-Butandiyrest stehen,
R⁵ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, t-Butyl oder Trifluormethyl steht,
R⁶ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Trifluormethyl, für Fluor-1,1-dimethylethyl oder für gegebenenfalls ein-bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl steht,
45 R⁷ für Methyl steht und
R⁸ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Allyl, Propargyl, Fluormethyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht oder
R⁷ und R⁸ gemeinsam für einen 1,3-Propandiyrest oder für einen 1,4-Butandiyrest stehen,
50 R⁹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl steht, außerdem für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkenyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom steht, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl oder Alkoxy carbonylalkyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht, außerdem für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Fluor oder Chlor substituiertes Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropyloxycarbonylmethyl, Cyclopentyloxycarbonylmethyl, Cyclohexyloxycarbonylmethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Oxetanyl-

thyl, Oxetanyethyl, Tetrahydrofuranyl methyl, Tetrahydrofuranyl methoxy carbonyl methyl oder Tetrahydro-pyranyl methyl steht oder für jeweils gegebenenfalls ein-bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,
 5 Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio und
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I) genannt:

10

15



20

25

30

35

40

45

50

55

Het	R ¹	R ²
5 	F	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 	F	
40 	F	
45		
50		
55		

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			

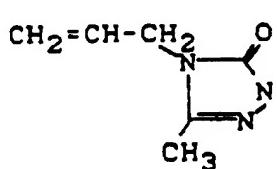
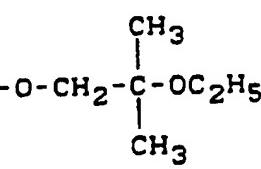
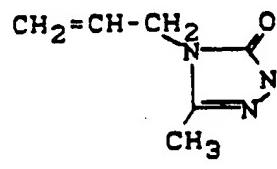
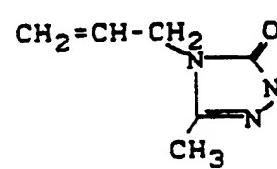
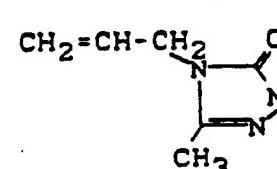
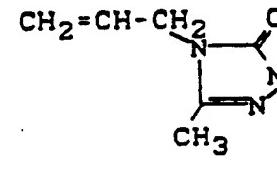
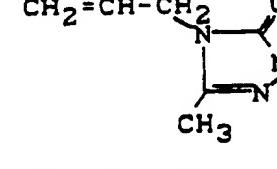
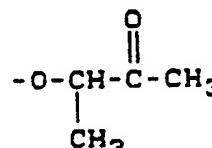
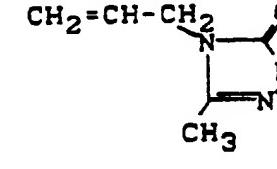
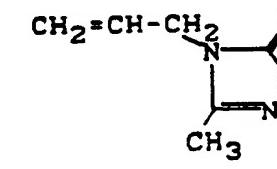
	Het	R ¹	R ²
5	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-CH2-C(C(=O)OC)C(C)C</chem>
10	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-C1CCCCC1</chem>
15	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-C1CCCCC1</chem>
20	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-C1CCCCC1</chem>
25	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-CH2-C6=CC=C6</chem>
30	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-CH2-CN</chem>
35	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-CH2-COOC2H5</chem>
40	<chem>CC=CC1=CNC(=O)N1</chem>	F	<chem>-S-CH2-C(=O)OC1</chem>
45			
50			

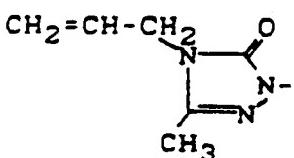
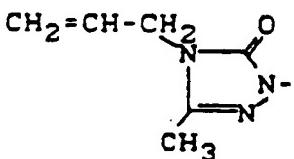
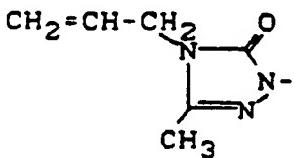
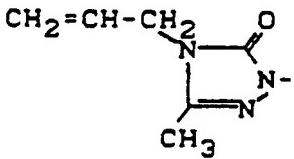
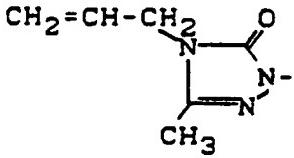
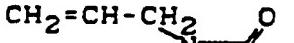
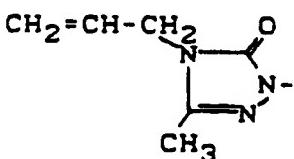
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃
10		F	-S-CH-C(=O)-O-Cyclohexyl CH ₃
15		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -C1=O-C(O)=C1-O-CH ₂ CH ₃
20		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
25		F	-S-CH-CN CH ₃
30		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
35		F	-S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
40			
45			
50			

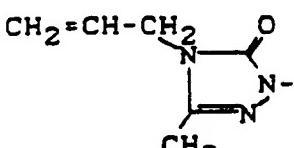
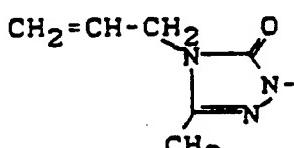
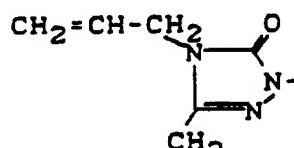
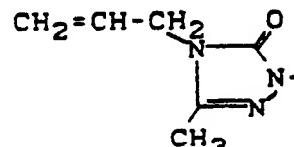
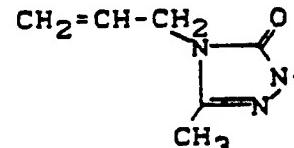
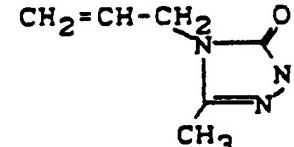
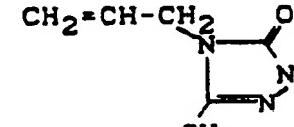
	Het	R ¹	R ²
5		F	-OCH ₃
10		F	-OC ₂ H ₅
15		F	-O-CH(CH ₃) ₂
20		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
35		F	-O-CH-CH=CH ₂
40			
45			
50			

55

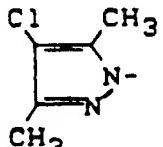
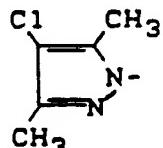
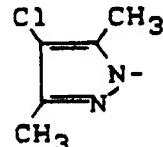
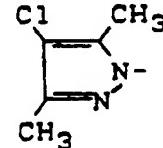
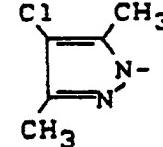
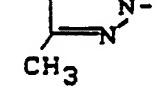
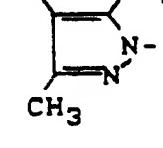
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -C≡CH
10		F	-O-CH-C≡CH CH ₃
15		F	-O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
20		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH-C ₂ H ₅
35		F	-O-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
40		F	-O-CH ₂ -CH ₂ O
45			
50			

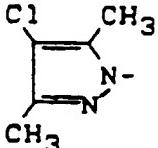
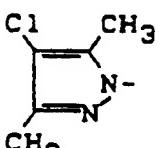
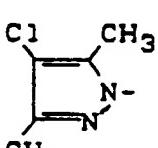
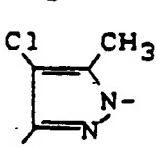
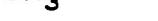
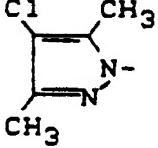
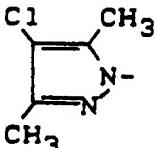
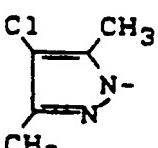
	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

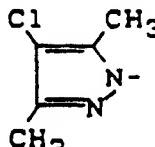
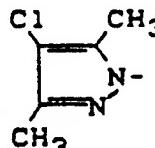
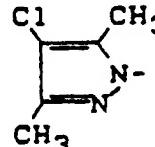
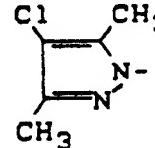
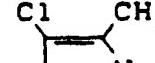
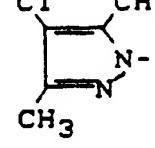
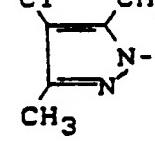
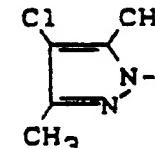
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH(CH ₃) ₂
10		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
15		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F	-S-CH-CH=CH ₂
30		F	-S-CH-CH=CH ₂
35		F	-S-CH ₂ -C≡CH
40		F	-S-CH-C≡CH
45			
50			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
10		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
25		F	-S-CH ₂ -CH(O)C ₄ H ₈
30		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
35		F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -SC(CH ₃) ₂
40		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC(CH ₃) ₃
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-S-CH(C(=O)CH ₃)-CH ₃
15		F	
20		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25		F	-O-Cyclohexyl
30		F	-O-Cyclohexyl
35		F	-O-CH ₂ -Phenyl
40		F	-O-CH ₂ -CN
45			
50			

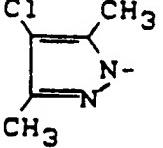
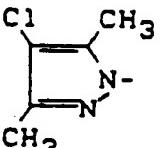
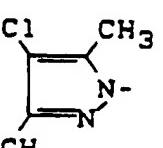
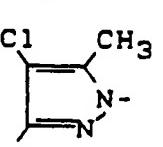
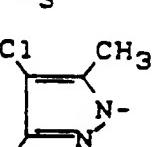
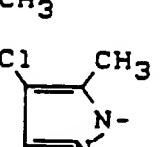
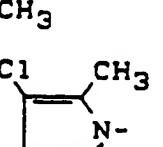
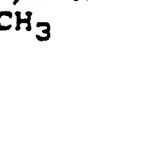
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
15		F -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
20		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
25		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclopentyl
30		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutyl
35		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40		F -O-CH(CH ₃)-CN
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
15		F -S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
20		
25		F -S-Cyclohexyl
30		
35		F -S-CH ₂ -Cyclohexyl
40		
45		F -S-CH ₂ -CN
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
15		F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
20		F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
25		F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclopentyl
30		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
35		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40		F	-S-CH(CH ₃)-CN
45			

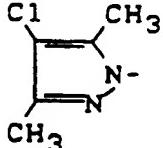
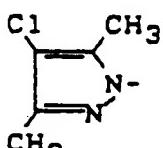
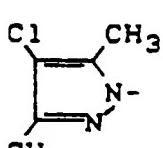
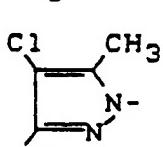
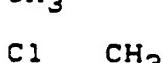
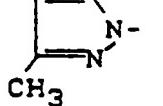
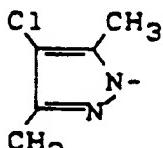
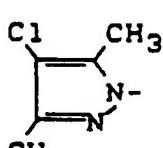
50

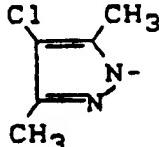
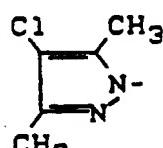
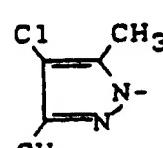
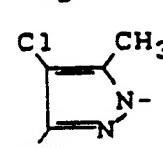
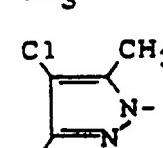
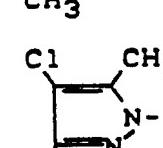
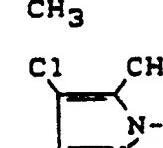
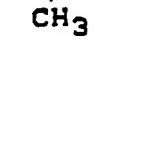
55

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH< _{OCH₃} > _{OCH₃}
15		F -OCH ₃
20		F -OC ₂ H ₅
25		F -O-CH(CH ₃) ₂
30		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
35		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40		
45		
50		

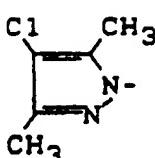
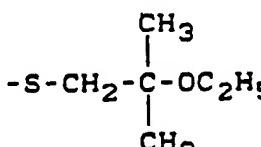
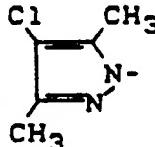
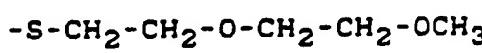
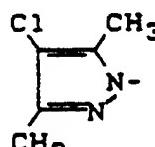
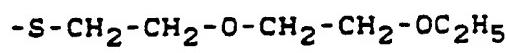
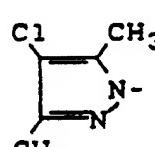
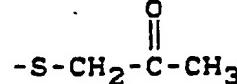
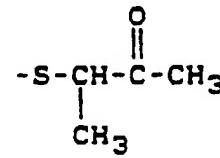
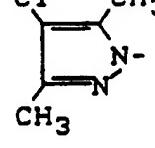
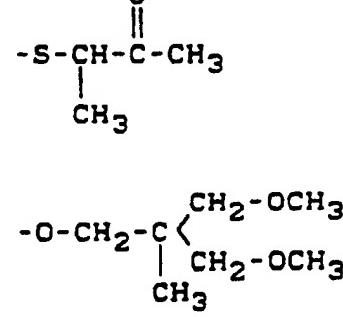
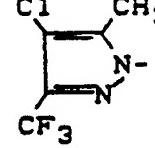
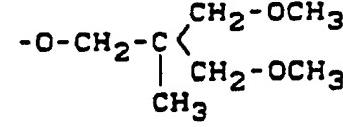
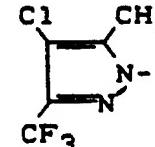
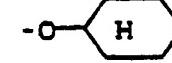
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		F -O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		F -O-CH ₂ -C≡CH
20		F -O-CH(CH ₃)-C≡CH
25		F -O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		
50		

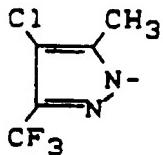
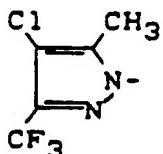
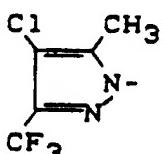
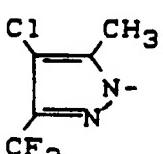
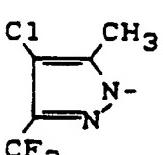
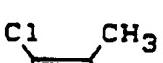
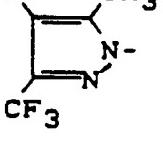
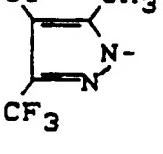
55

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
10 	F	-O-CH ₂ -Cyclobutene
15 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
20 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35 	F	-O-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-CH ₃
40 	F	-O-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-CH ₃
45 		
50 		

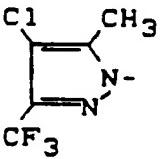
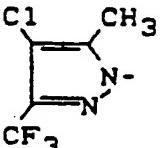
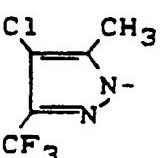
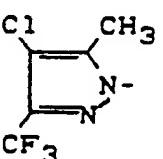
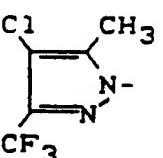
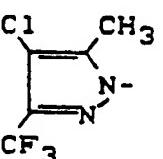
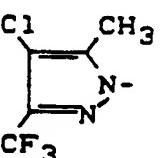
	Het	R ¹	R ²
5		F	-SCH ₃
10		F	-SC ₂ H ₅
15		F	-S-CH(CH ₃) ₂
20		F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F	-S-CH-CH=CH ₂
40			
45			
50			
55			

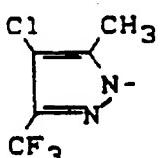
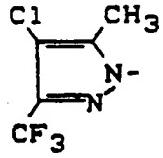
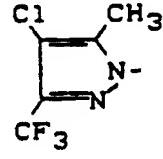
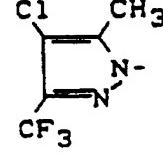
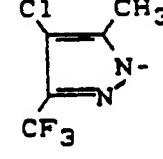
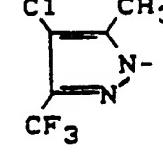
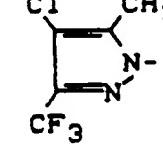
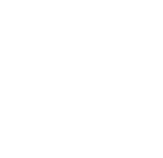
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -C≡CH
10		F -S-CH-C≡CH CH ₃
15		F -S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
30		F -S-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O
40		
45		
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

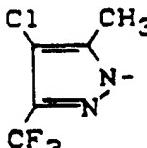
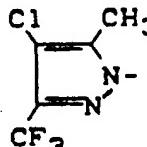
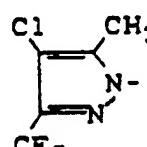
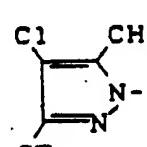
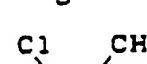
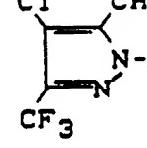
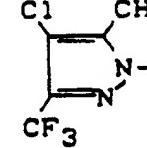
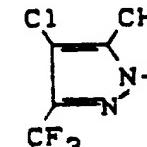
Het	R ¹	R ²
5		F -O-Cyclohexyl
10		F -O-CH2-Cyclohexyl
15		F -O-CH2-CN
20		F -O-CH2-COOCH3
25		F -O-CH2-C(=O)-O-Cyclohexyl
30		F -O-CH(COOC2H5)-C(=O)-O-Cyclohexyl
35		F -O-CH(COOC2H5)-CH3
40		F -O-CH(COOC2H5)-CH3-C(=O)-O-Cyclohexyl
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutene
10		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
15		F -O-CH(CH ₃)-CN
20		-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH(^{OCH} ₃)>
30		F -S-CH ₂ -C(CH ₃)(^{OCH} ₃)>
35		F -S-CH ₂ -C(CH ₃)(^{CH} ₂ -OCH ₃)>
40		F -S-Cyclohexyl
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-Cyclohexyl
10		F -S-CH ₂ -Cyclohexyl
15		F -S-CH ₂ -CN
20		-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
30		-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
35		-S-CH(C ₂ H ₅ OOC)-C(=O)-O-Cyclohexyl
40		-S-CH(C ₂ H ₅ OOC)-C(=O)-O-Cyclohexyl
45		
50		

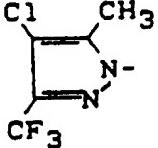
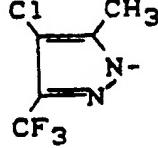
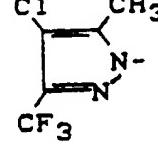
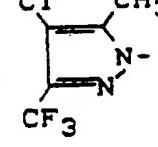
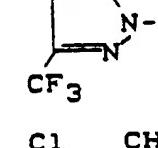
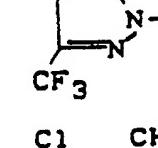
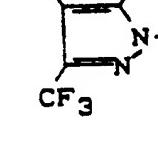
	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclohexenone
10		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
15		F	-S-CH-CN CH ₃
20		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
25		F	-S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
30		F	-OCH ₃
35		F	-OC ₂ H ₅
40			
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH(CH ₃) ₂
10		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
15		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		F -O-CH-CH=CH ₂
30		-O-CH ₂ -C≡CH
35		-O-CH-CH≡CH
40		-O-CH-CH≡CH
45		
50		

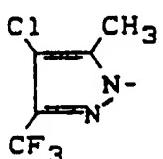
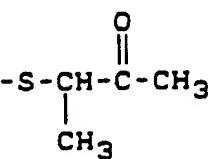
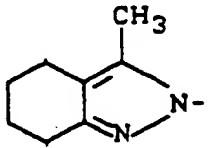
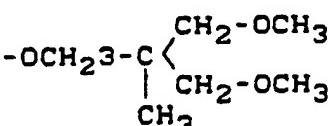
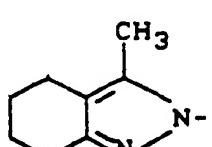
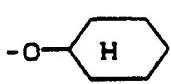
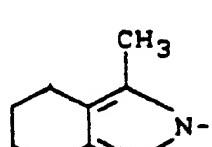
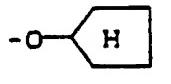
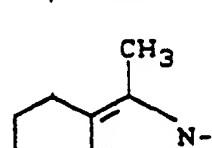
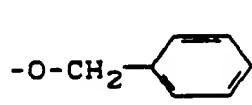
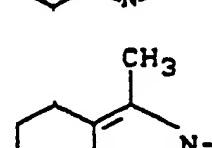
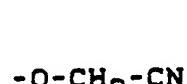
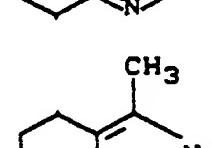
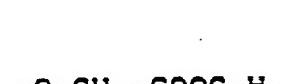
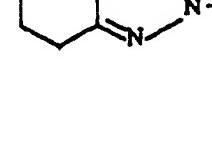
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
10		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
30		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
35		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
40		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		
50		

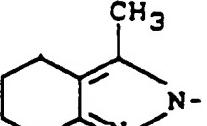
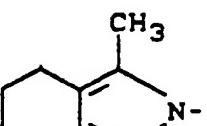
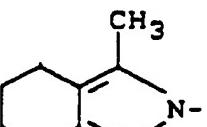
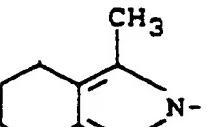
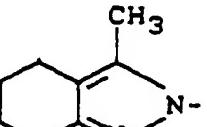
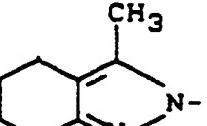
55

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
15		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
20		F -SCH ₃
25		F -SC ₂ H ₅
30		F -S-CH(CH ₃) ₂
35		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
40		
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
15		F -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
20		F -S-CH ₂ -C≡CH
25		F -S-CH-C≡CH CH ₃
30		F -S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		
50		
55		

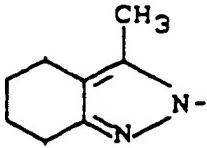
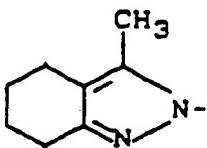
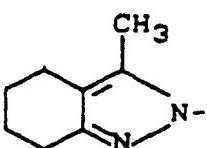
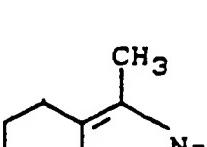
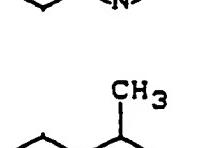
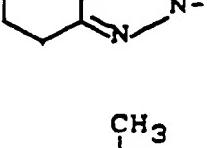
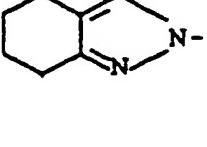
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
15		F -S-CH ₂ -Cyclobutene
20		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
45		
50		

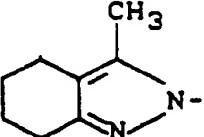
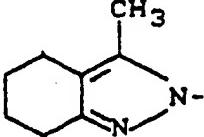
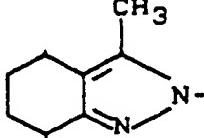
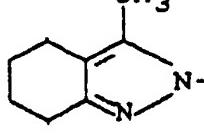
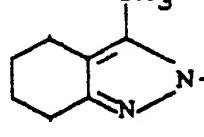
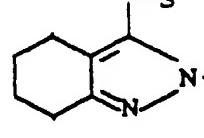
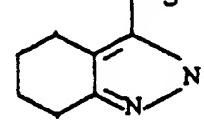
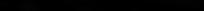
Het	R ¹	R ²	
5		F	
10		F	
15		F	
20		F	
25		F	
30		F	
35		F	
40		F	
45			
50			
55			

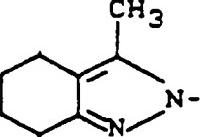
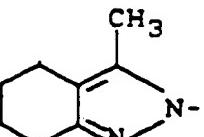
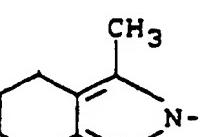
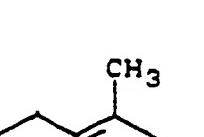
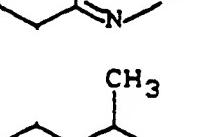
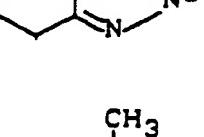
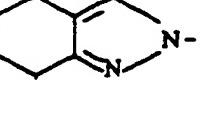
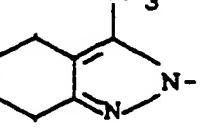
Het	R ¹	R ²
5 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-O-}\text{Cyclohexyl}$
10 	F	$\text{-O-CH-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$
15 	F	$\text{-O-CH-CH}_2\text{-C(=O)-O-}\text{Cyclohexyl}$
20 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-Cyclohexyl}$
25 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-O-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$
30 	F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
35 		
40 		
45 		
50 		
55 		

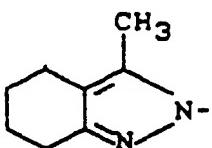
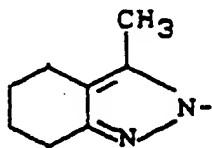
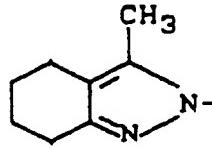
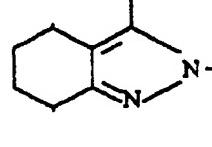
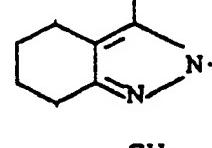
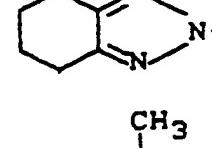
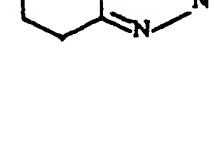
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH< _{OCH₃}
15		F -S-CH ₂ -C< _{CH₂-OCH₃} CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
20		F -S-
25		F -S-
30		F -S-
35		F -S-CH ₂ -
40		F -S-CH ₂ -CN
45		
50		

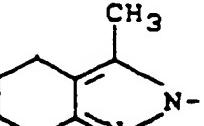
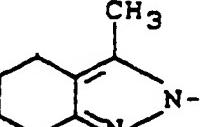
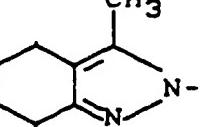
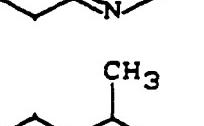
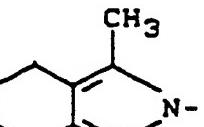
55

Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
15 	F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
20 	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
25 	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclopentyl
30 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
35 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40 		
45 		
50 		

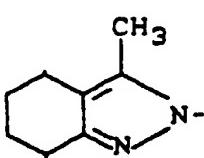
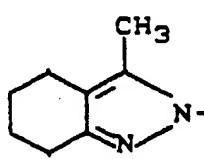
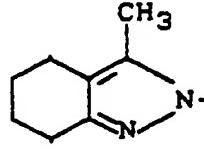
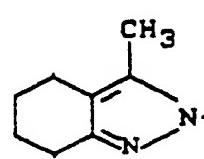
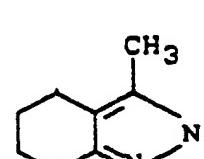
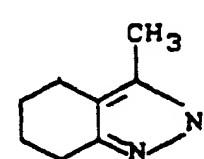
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH-CN CH ₃
10 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
15 	F	-S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
20 	F	-OCH ₃
25 	F	-OC ₂ H ₅
30 	F	-O-CH(CH ₃) ₂
35 	F	-O-CH ₂ -CH≡CH ₂
40 		
45 		
50 		
55 		

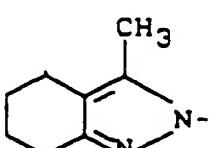
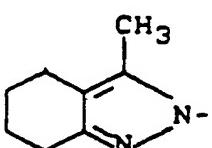
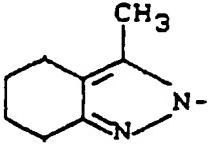
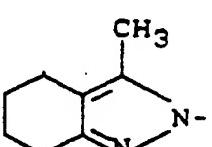
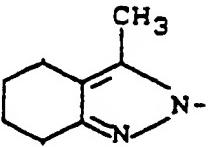
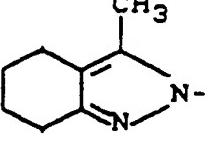
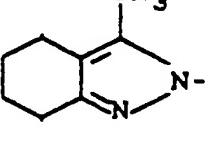
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10 	F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
15 	F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
20 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
25 	F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
30 	F	-O-CH ₂ -C≡CH ₂
35 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40 	F	
45 	F	
50 		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃) CH ₃
15		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
20		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		F -OCH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
40		
45		
50		
55		

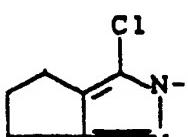
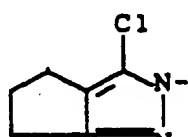
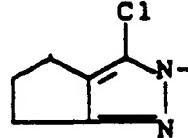
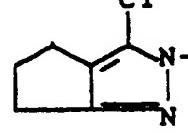
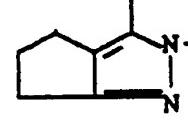
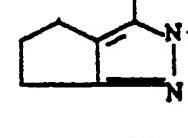
Het	R ¹	R ²
5 	F	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
10		
15 	F	$-\text{SCH}_3$
20		
25 	F	$-\text{SC}_2\text{H}_5$
30		
35 	F	$-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
40		
45 	F	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
50		

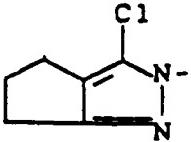
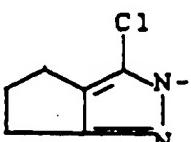
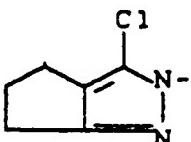
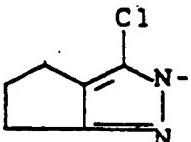
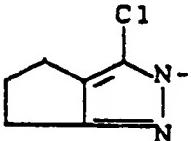
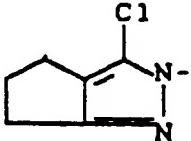
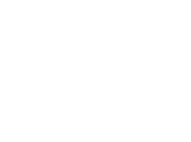
55

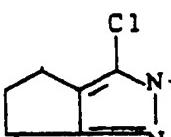
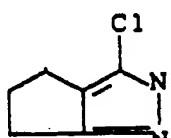
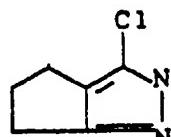
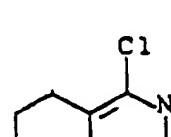
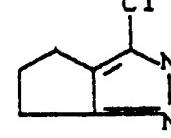
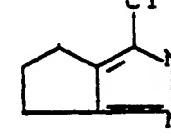
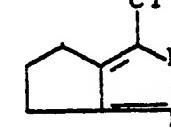
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
10		F -S-CH ₂ -C≡CH
15		F -S-CH-C≡CH CH ₃
20		-S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
25		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		
40		
45		
50		
55		

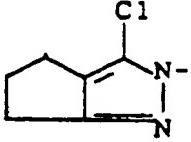
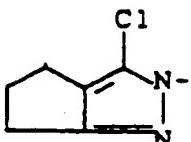
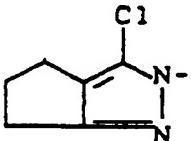
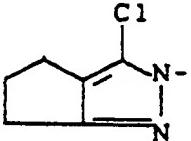
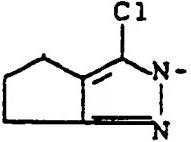
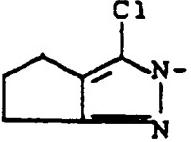
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃) CH ₃
10 	F	-S-CH ₂ -Cyclobutene
15 	F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
20 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
40 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
45 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
50		

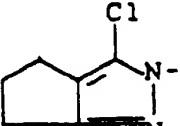
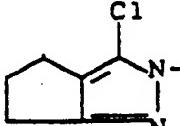
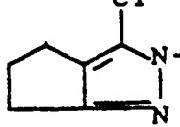
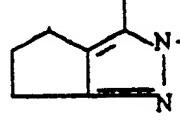
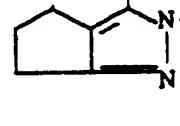
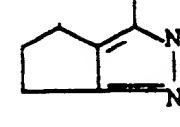
55

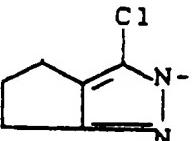
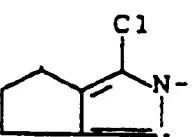
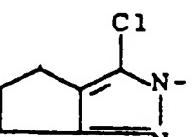
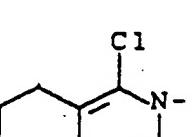
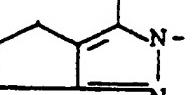
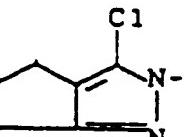
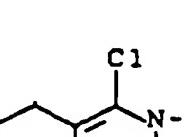
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10 	F	-O-Cyclohexyl
15 	F	-O-Cyclopentyl
20 	F	-O-Phenyl
25 	F	-O-CH ₂ CN
30 	F	-O-CH ₂ -COOCH ₃
35 	F	-O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
40 		
45 		
50 		
55 		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10		F -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
15		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
20		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
30		
35		
40		
45		
50		

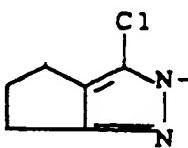
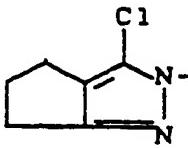
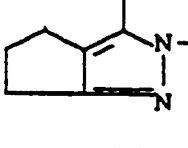
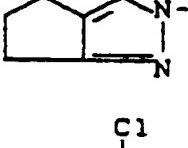
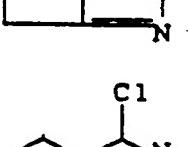
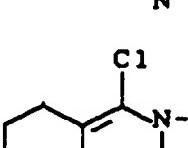
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
15		F -S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
20		
25		F -S-Cyclohexyl
30		F -S-Cyclopentyl
35		F -S-CH ₂ -Phenyl
40		
45		
50		
55		

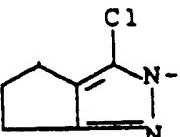
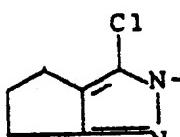
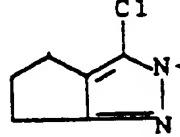
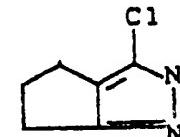
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
15 	F	-S-CH(COOC ₂ H ₅)-CH ₃
20 	F	-S-CH(COOC ₂ H ₅)-CH ₃
25 	F	-S-CH(COOC ₂ H ₅)-CH ₃
30 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
35 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutyl
40 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH-CN CH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
15		F -S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
20		F -OCH ₃
25		F -OC ₂ H ₅
30		F -OCH(CH ₃) ₂
35		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
15		F -O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
20		F -O-CH ₂ -C≡CH
25		F -O-CH(CH ₃)-C≡CH
30		F -O-CH ₂ -C=CH ₂
35		F -OCH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		
50		

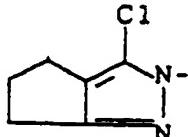
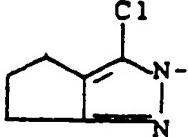
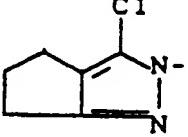
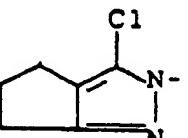
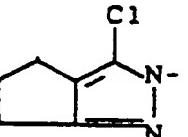
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
10		
15		F -O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
20		
25		F -O-CH ₂ -Cyclobutyl
30		
35		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		
45		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH-C(=O)-CH ₃ CH ₃
10 	F	-SCH ₃
15 	F	-SC ₂ H ₅
20 	F	-S-CH(CH ₃) ₂
25 	F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
30 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
35 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40		
45 	F	
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
10		
15		F -S-CH ₂ -C≡CH
20		
25		F -S-CH-C≡CH CH ₃
30		
35		F -S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH(OCH ₃) CH ₃
10		
15		F -S-CH ₂ -C(=O)C ₂ H ₅
20		
25		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
50		

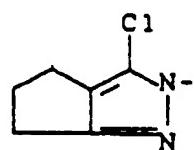
Het	R ¹	R ²
5		H
10		H
15		H
20		H
25		H
30		H
35		H
40		H
45		H
50		
55		

Het	R ¹	R ²	
5		H	$\begin{matrix} -O-CH-COOCC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$
10			
15		H	$\begin{matrix} -O-CH-C(=O)-O-Cyclohexyl \\ \\ CH_3 \end{matrix}$
20			
25		H	$\begin{matrix} -O-CH_2-C(=O)-O-CH_2-Cyclobutyl \\ \\ O \end{matrix}$
30			
35		H	$\begin{matrix} -O-CH_2-C(=O)-O-(CH_2)_3-CH_3 \\ \\ O \end{matrix}$
40			
45		H	$\begin{matrix} -O-CH_2-CH_2-O-CH_3 \end{matrix}$
50			
55			

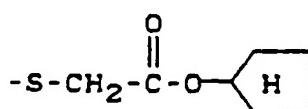
	Het	R ¹	R ²
5		H	$-O-CH_2-CH(OCH_3)_2$
10		H	$-S-CH_2-C(CH_3)(CH_2-OCH_3)CH_2-OCH_3$
15		H	$-S-\text{cyclohexyl}$
20		H	$-S-\text{cyclohexyl}$
25		H	$-S-\text{cyclohexyl}$
30		H	$-S-CH_2-\text{phenyl}$
35		H	$-S-CH_2-CN$
40		H	$-S-CH_2-COOCH_2H_5$
45			
50			
55			

Het**R¹****R²**

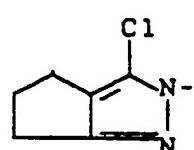
5



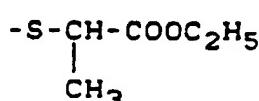
H



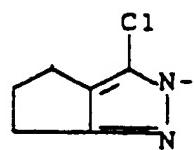
10



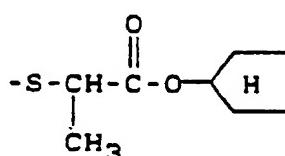
H



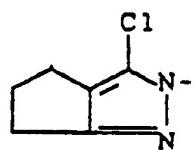
15



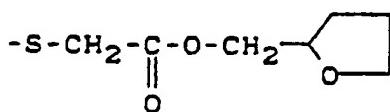
H



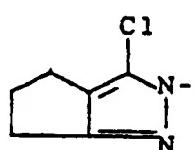
20



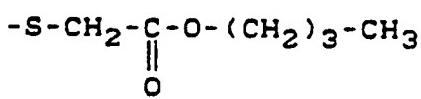
H



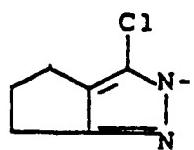
25



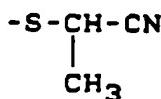
H



30



H



35

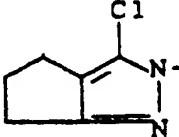
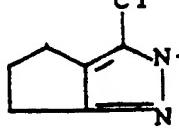
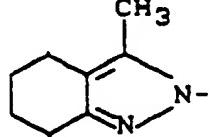
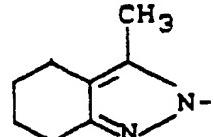
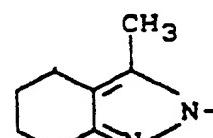
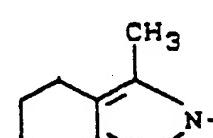
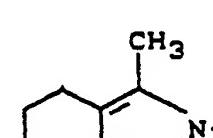


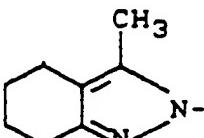
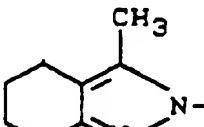
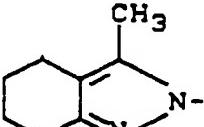
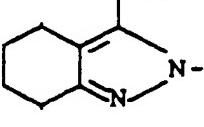
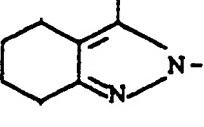
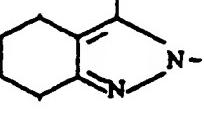
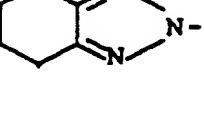
H

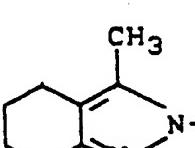
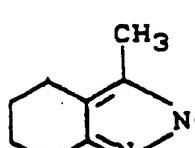
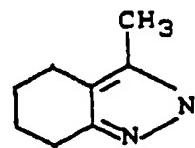
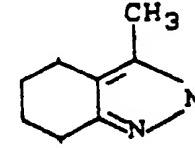
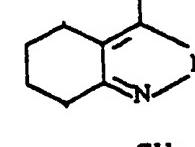
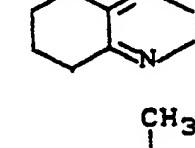
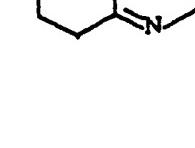
40

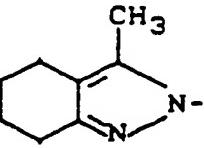
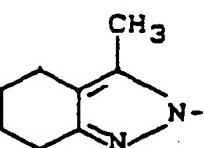
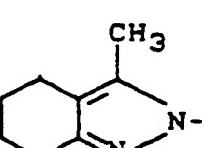
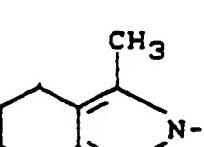
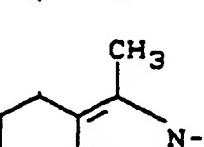
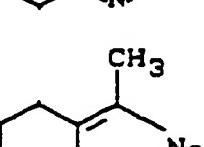
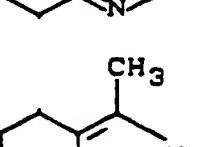
50

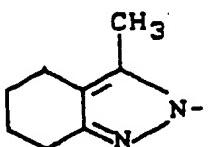
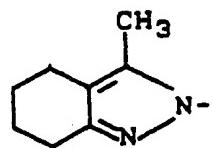
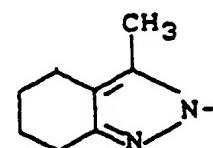
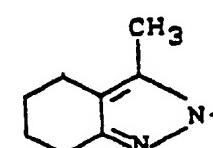
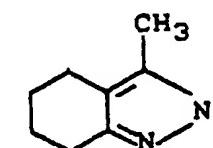
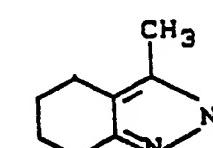
55

Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		H -S-CH ₂ -CH(^{OCH} ₃)₂
15		H -OCH ₃
20		H -OC₂H₅
25		H -O-CH(CH₃)₂
30		H -O-CH₂-CH=CH₂
35		H -O-CH₂-CH=CH-CH₃
40		
45		
50		
55		
65		

Het	R ¹	R ²
5		H -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		H -O-CH-CH=CH ₂
15		
20		H -O-CH ₂ -C≡CH
25		H -O-CH-C≡CH
30		H -O-CH ₂ -C=CH ₂
35		
40		H -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		H -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
50		

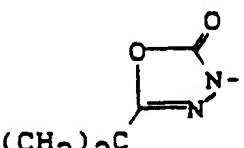
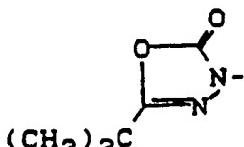
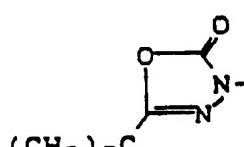
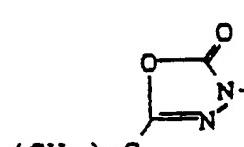
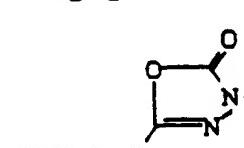
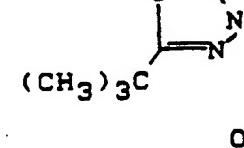
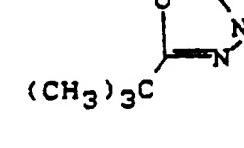
Het	R ¹	R ²
5		H -O-CH ₂ -CH(OCH ₃) CH ₃
10		H -O-CH ₂ -Cyclobutene
15		H -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ OEt
20		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		H -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
40		H -O-CH(C(=O)CH ₃) CH ₃
45		
50		
55		

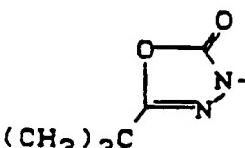
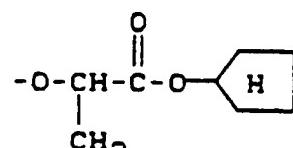
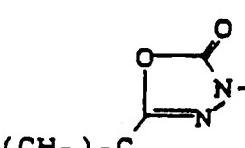
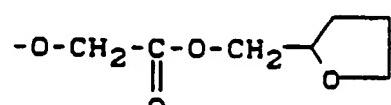
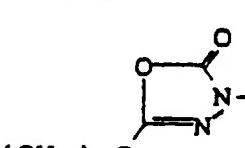
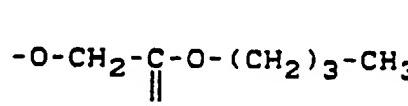
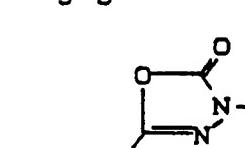
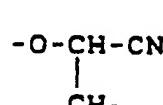
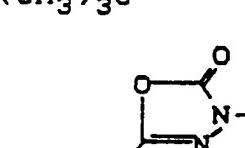
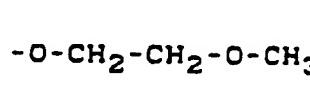
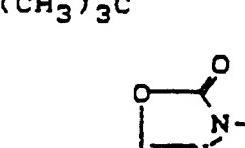
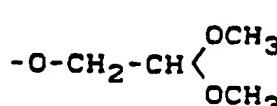
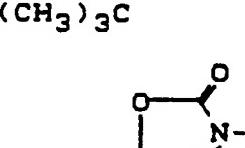
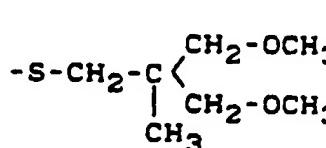
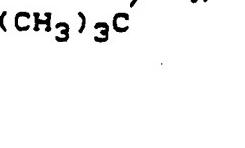
Het	R ¹	R ²
5		H -SCH ₃
10		H -SC ₂ H ₅
15		H -S-CH(CH ₃) ₂
20		H -S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		H -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		H -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		H -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
40		
45		
50		

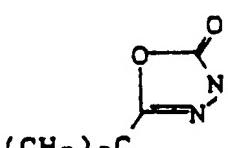
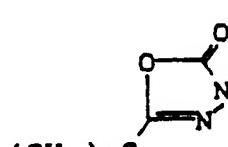
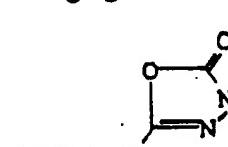
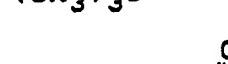
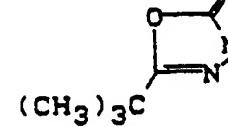
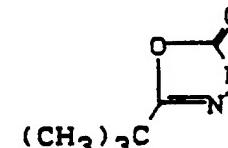
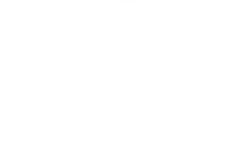
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -C≡CH
10		H -S-CH(CH ₃)-C≡CH
15		
20		H -S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
25		H -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H -S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		
40		H -S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
45		
50		
55		

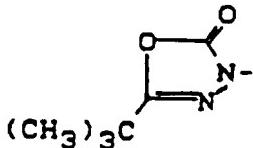
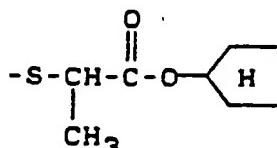
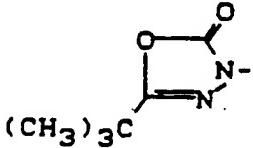
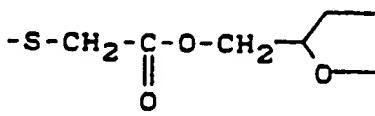
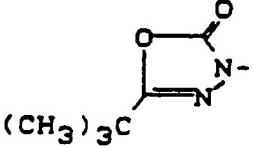
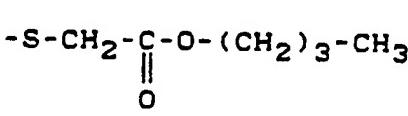
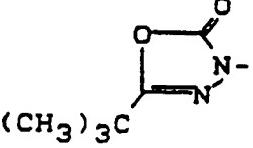
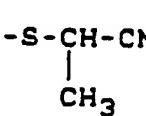
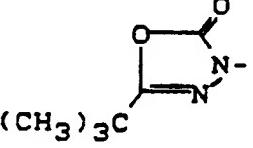
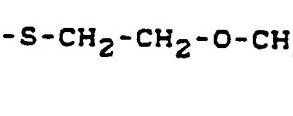
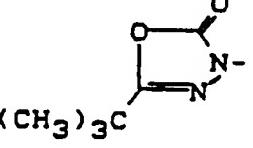
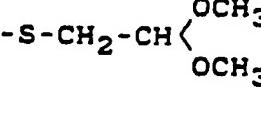
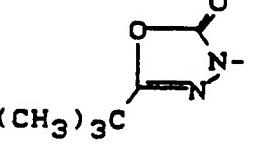
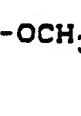
Het	R ¹	R ²
5 	H	-S-CH ₂ -Cyclobutene
10 	H	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25 	H	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30 	H	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
35 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ (CH ₂ -OCH ₃) ₂
40 		
45 		
50 		

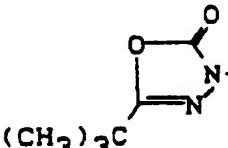
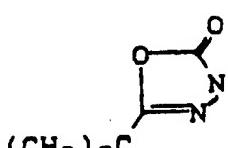
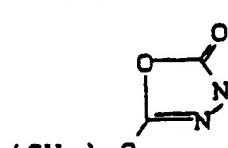
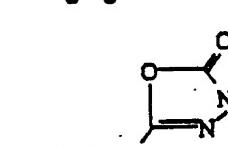
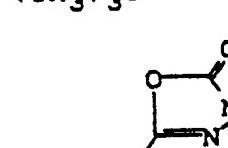
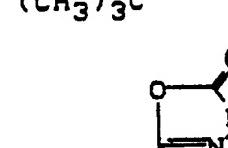
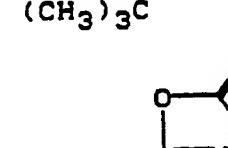
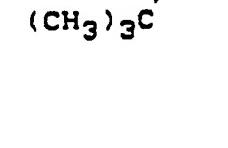
55

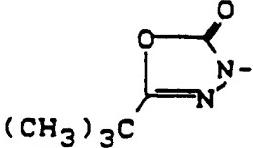
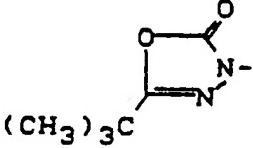
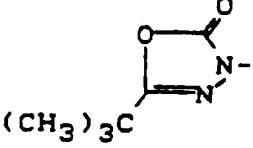
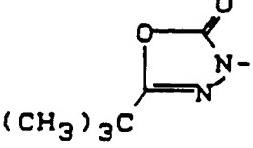
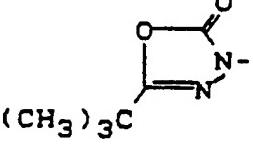
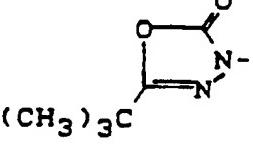
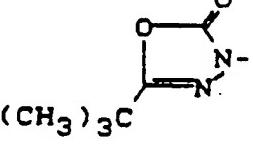
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-Cyclohexyl
10 	F	-O-Cyclohexyl
15 	F	-O-CH ₂ -Cyclohexyl
20 	F	-O-CH ₂ -CN
25 	F	-O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
30 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
35 	F	-O-CH(COOC ₂ H ₅)-CH ₃
40 	F	
45 	F	
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 	F	
40 	F	
45 	F	
50 		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-C6H5
10 	F	-S-C6H5
15 	F	-S-CH2-C6H5
20 	F	-S-CH2-CN
25 	F	-S-CH2-COOC2H5
30 	F	-S-CH2-C(=O)O-C6H5
35 	F	-S-CH2-C(=O)-O-C6H5
40 	F	-S-CH(COOC2H5)-CH3
45 		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 	F	
40 	F	
45 	F	
50 		

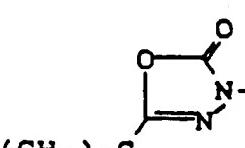
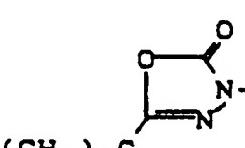
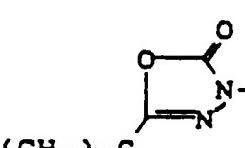
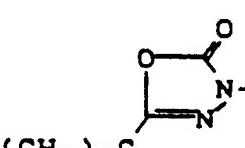
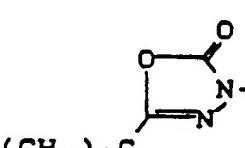
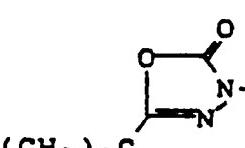
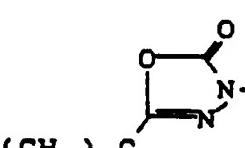
Het	R ¹	R ²
5		F -OC ₂ H ₅
10		F -O-CH(CH ₃) ₂
15		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F -O-CH-CH=CH ₂
35		F -O-CH-CH=CH ₂
40		F -O-CH ₂ -C≡CH
45		
50		
55		

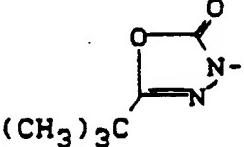
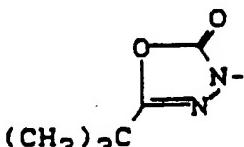
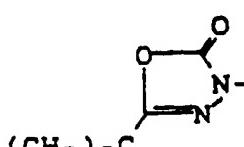
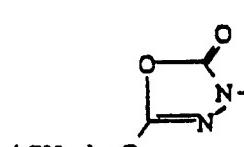
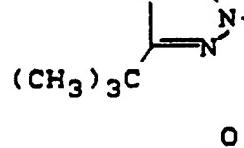
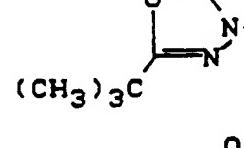
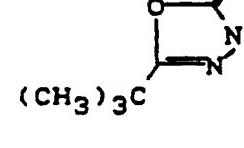
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH-CH≡CH CH ₃
10 	F	-O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
15 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20 	F	-O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
25 	F	-O-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
30 	F	-O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
35 	F	-O-CH ₂ -Cyclobutyl
40 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
45		
50		

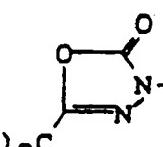
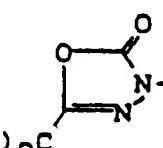
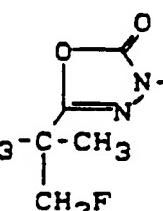
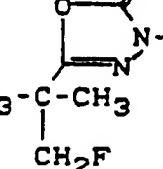
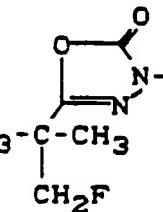
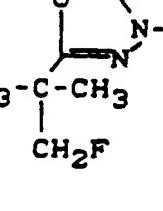
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
20 	F	-O-CH(C(=O)CH ₃)-CH ₃
25 	F	-SCH ₃
30 	F	-SC ₂ H ₅
35 	F	-S-CH(CH ₃) ₂
40 		
45 		

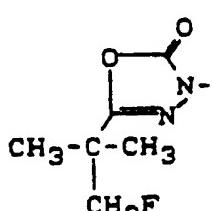
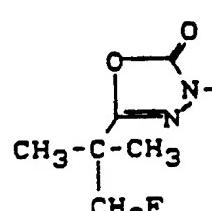
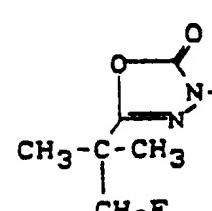
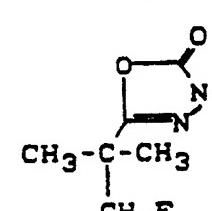
50

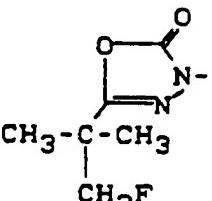
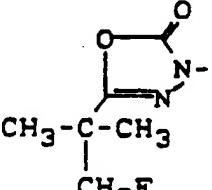
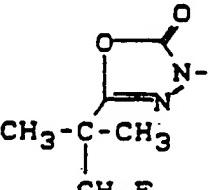
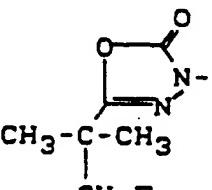
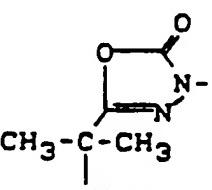
55

Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
10 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
15 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
20 	F	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
25 	F	-S-CH ₂ -C≡CH
30 	F	-S-CH(CH ₃)-C≡CH
35 	F	-S-CH ₂ -C=CH ₂
40 50 55		

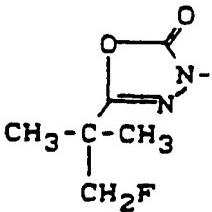
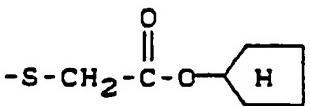
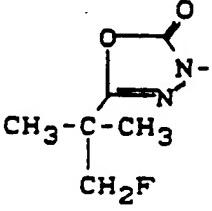
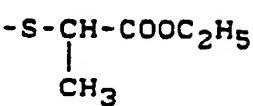
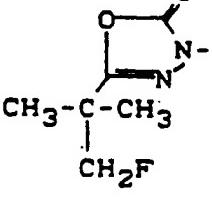
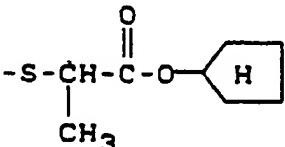
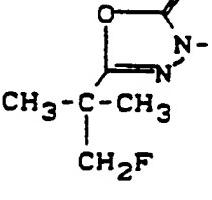
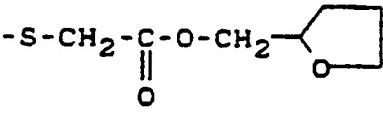
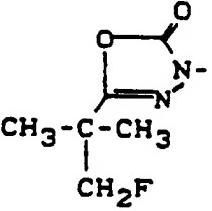
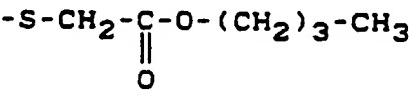
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10 	F	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15 	F	-S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20 	F	-S-CH ₂ -Cyclobutyl
25 	F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₃ -OC ₂ H ₅
30 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40 	F	
45 	F	
50		
55		

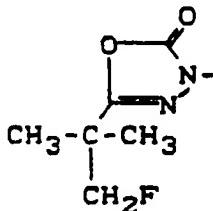
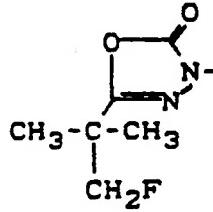
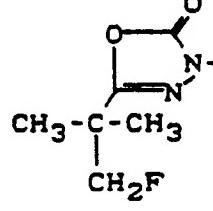
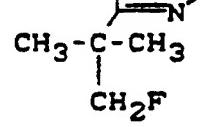
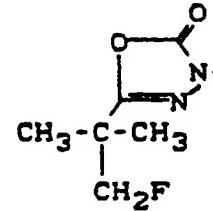
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
10 	F	-S-CH(C(=O)CH ₃)-CH ₃
15 	F	-O-Cyclohex-1-enyl
20 	F	-O-Cyclohex-1-enyl
25 	F	-O-Cyclohex-1-enyl
30 	F	-O-Cyclohex-1-enyl
35 	F	-O-CH ₂ -C ₆ H ₅
40 	F	-O-CH ₂ -CN
45 		
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10			
15		F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
20			
25		F	-O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30			
35		F	-O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
40			
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		
15 	F	-O-CH(CH ₃)-CN
20		
25 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
30		
35 	F	-O-CH ₂ -CH(<sup>OCH₃₃)-OCH₃
40 	F	-S-CH ₂ -C(<sup>CH<sub>2-OCH₃₃₂-OCH₃)-CH₃
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F
10		F
15		F
20		F
25		
30		F
35		
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	
10		
15 	F	
20		
25 	F	
30		
35 	F	
40		
45 	F	
50		
55		

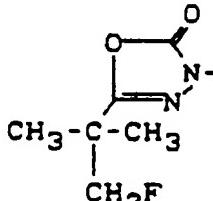
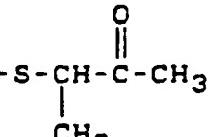
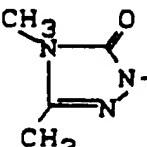
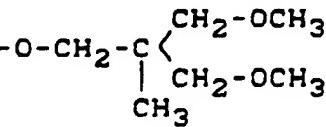
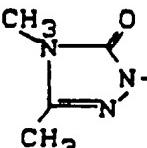
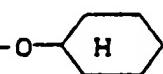
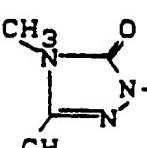
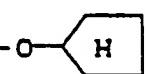
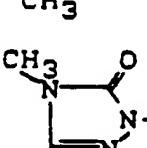
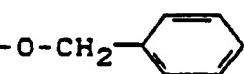
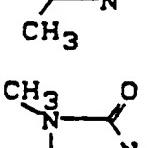
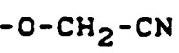
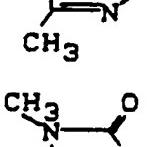
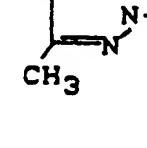
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH-CN CH ₃
10		
15		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		
25		F -S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
30		
35		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		
45		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		
10		H -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
15		
20		H -O-CH-C(=O)-CH ₃
25		
30		H -SCH ₃
35		
40		H -SC ₂ H ₅
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		
10		H -S-CH ₂ -CH=CH ₂
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	H	-S-CH-CH≡CH CH ₃
10		
15 	H	-S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
20		
25 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		
35 	H	-S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
40		
45 	H	-S-CH ₂ -CH-OC ₃ H ₇ CH ₃
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	H	-S-CH ₂ -
10 		
15 	H	-S-CH ₂ -
20 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25 		
30 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35 		
40 	H	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
45 		
50 		
55 		

Het	R ¹	R ²
5 	H	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 	F	
40 		
45 		

50

55

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10		F -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
15		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
20		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutyl
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
30		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-CN
35		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
40		
45		
50		
55		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH< \ OCH ₃ / OCH ₃
10		F	-S-CH ₂ -C< \ CH ₂ -OCH ₃ / CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
15		F	-S-CH ₂ -H
20		F	-S-Cyclohexyl
25		F	-S-Cyclopentyl
30		F	-S-CH ₂ -Phenyl
35		F	-S-CH ₂ -CN
40		F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
45			
50			

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10		F -S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
15		F -S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
20		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutyl
30		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
35		F -S-CH(CH ₃)-CN
40		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
45		
50		
.55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
10		F -OCH ₃
15		F -OC ₂ H ₅
20		F -O-CH(CH ₃) ₂
25		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
30		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
40		
45		
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH-CH=CH ₂ CH ₃
10		F	-O-CH ₂ -C≡CH
15		F	-O-CH-C≡CH CH ₃
20		-	-O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
25		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F	-O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
40		F	-O-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
10		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35		F -SCH ₃
40		
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -SC ₂ H ₅
10		F -S-CH(CH ₃) ₂
15		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F -S-CH-CH=CH ₂
35		F -S-CH ₂ -C≡CH
40		
45		
50		
55		

Het

R¹R²

5		F	$-S-\underset{CH_3}{CH}-C\equiv CH$
10		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-C=CH_2$
15		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-CH_2-OC_2H_5$
20		F	$-S-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-OC_2H_5$
25		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-CH-OCH_3$
30		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-CH_2-Cyclobutene$
35		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-C(CH_3)-OC_2H_5$
40		F	$-S-\underset{CH_3}{CH_2}-C(CH_3)-OC_2H_5$
45			
50			

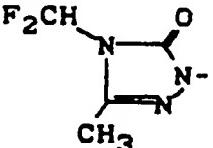
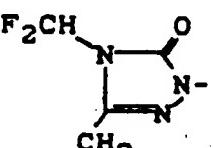
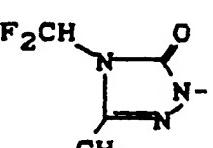
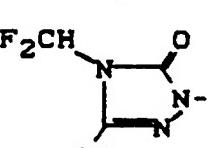
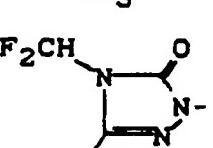
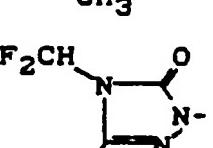
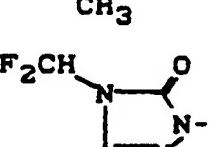
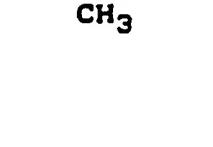
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
20		
25		-S-CH(CH ₃)C(=O)CH ₃
30		F -O-CH ₂ -C(CH ₂ -OCH ₃) ₂
35		F -O-C ₆ H ₅
40		F -O-C ₆ H ₄ -H
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C ₆ H ₅
10		F -O-CH ₂ -CN
15		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
20		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25		F -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
35		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
40		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclobutyl
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		F -O-CH(CH ₃)-CN
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
25		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35		H -S-C ₆ H ₅
40		H -S-C ₅ H ₅
45		
50		
55		

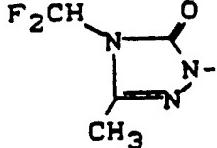
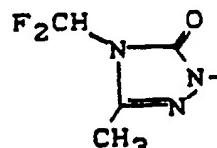
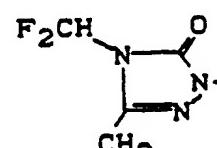
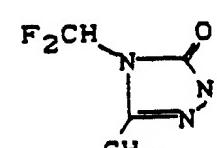
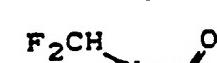
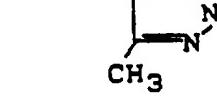
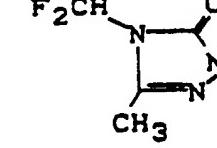
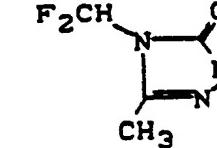
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -C ₆ H ₅
10		H -S-CH ₂ -CN
15		H -S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
20		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25		H -S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30		H -S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
35		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
40		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclobutyl
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -C(=O)-O(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		H -S-CH-CN CH ₃
15		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		H -S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
25		H -OCH ₃
30		F -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH(CH ₃) ₂
40		
45		
50		
55		

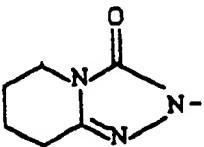
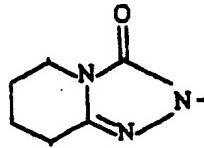
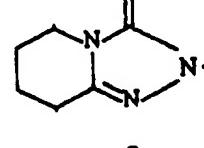
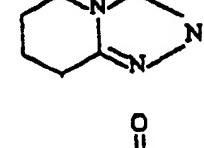
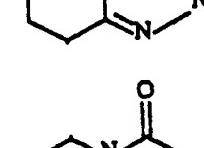
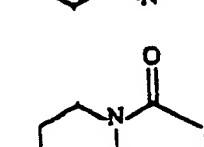
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH≡CH ₂
10 	F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
15 	F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
20 	F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂
25 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
30 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
35 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
40 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
45 	F	-O-CH ₂ -C≡CH
50		

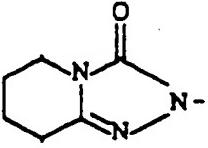
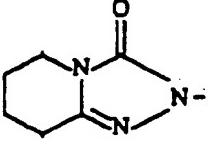
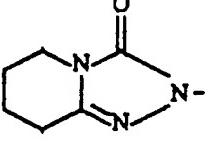
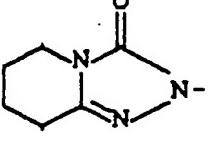
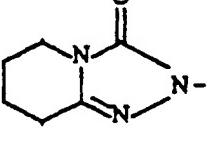
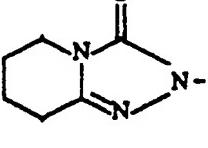
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20		F	-O-CH ₂ -Cyclobutylmethoxy
25		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OCF ₃
35		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²	
5		F	
10		F	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40			
45			
50			

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		H	-S-CH-CH=CH ₂
15		H	-S-CH ₂ -C≡CH
20		H	-S-CH-C≡CH
25		H	-S-CH ₂ -C=CH ₂
30		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		H	-S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		H	
45		H	
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
10		H -S-CH ₂ -Cyclobutene
15		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
20		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
25		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
40		H -S-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
45		
50		

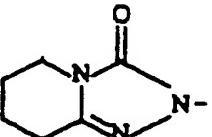
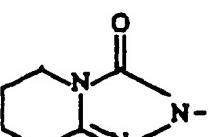
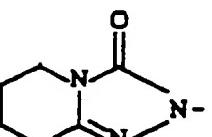
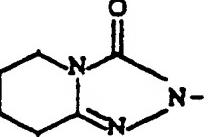
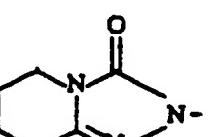
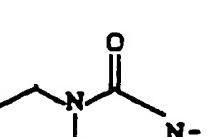
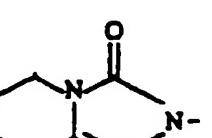
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(CH ₃)<CH ₂ -OCH ₃
10		F -O-Cyclohexyl
15		F -O-Cyclopentyl
20		F -O-Phenyl
25		F -O-CH ₂ -CN
30		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
35		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH-COOCH ₂ CH ₃ CH ₃
10 	F	-O-CH-C(=O)-O-Cyclohexyl CH ₃
15 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclopentyl
20 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
25 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-CN CH ₃
30 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
35 	F	
40 	F	
45 		
50 		
55 		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
10		F -S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
15		F -S-
20		F -S-
25		F -S-CH ₂ -
30		F -S-CH ₂ -CN
35		
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-C(CH ₃) ₂ -COOC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-C(CH ₃) ₂ -COOC ₂ H ₅
20		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-C(CH ₃) ₂ -COOC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclopentyl
30		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclopentyl
35		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
15		F -OCH ₃
20		F -OC ₂ H ₅
25		F -O-CH(CH ₃) ₂
30		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
35		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		F -O-CH-CH=CH ₂ CH ₃
15		
20		F -O-CH ₂ -C≡CH
25		F -O-CH-C≡CH CH ₃
30		
35		F -O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
40		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
50		

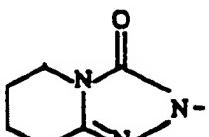
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃) CH ₃
10		
15		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
20		
25		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
30		
35		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		
45		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -SCH ₃
10		F -SC ₂ H ₅
15		F -S-CH(CH ₃) ₂
20		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F -S-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40		
45		-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂

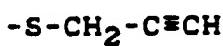
50

55

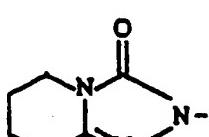
5



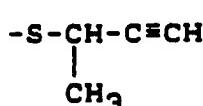
F



10

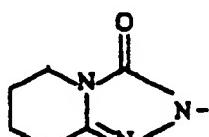


F

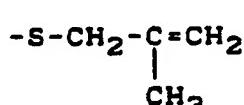


15

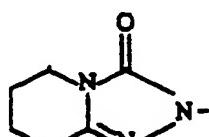
20



F



25

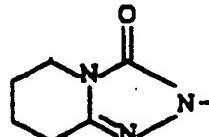


F

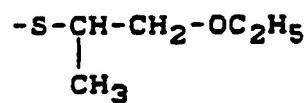


30

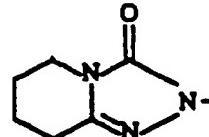
35



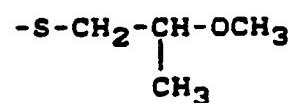
F



40



F



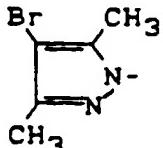
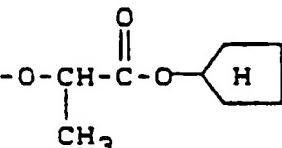
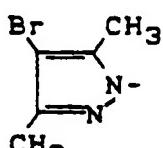
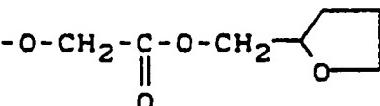
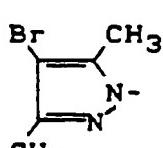
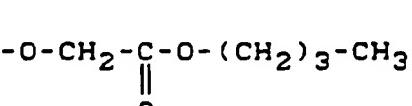
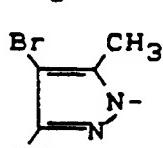
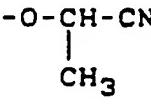
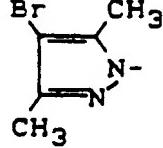
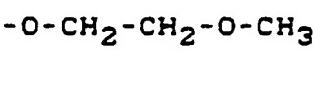
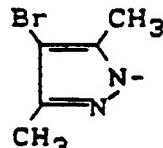
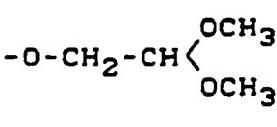
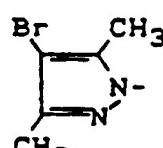
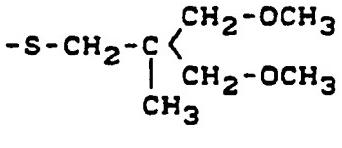
45

50

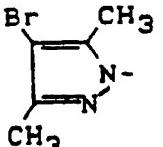
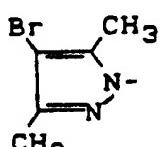
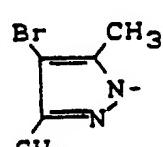
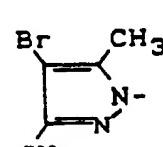
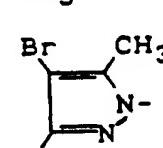
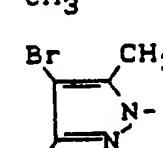
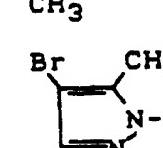
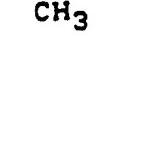
55

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -Cyclobutene
10		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -S-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-CH ₃
35		F -S-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-CH ₃
40		H -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		H -O-Cyclohexyl
10		H -O-Cyclobutyl
15		H -O-CH ₂ -Phenyl
20		H -O-CH ₂ -CN
25		H -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
30		H -O-CH ₂ -C(=O)OCH ₃
35		H -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
40		H -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
45		
50		

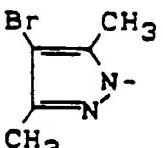
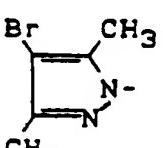
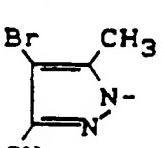
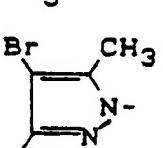
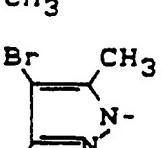
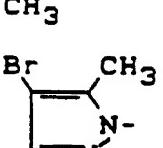
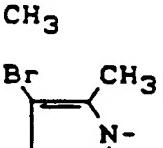
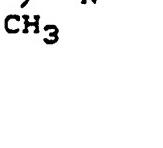
Het	R ¹	R ²	
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40			
45			
50			

55

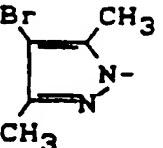
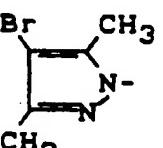
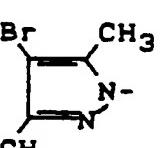
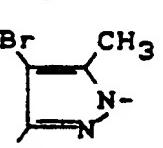
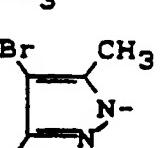
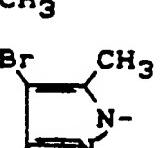
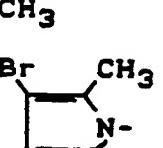
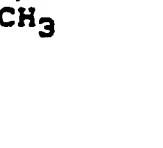
Het	R ¹	R ²
5		H -S-Cyclohexyl
10		H -S-Cyclopentyl
15		H -S-CH ₂ -Cyclohexyl
20		H -S-CH ₂ -Cyclopentyl
25		H -S-CH ₂ -CN
30		H -S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
35		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
40		H -S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²	
5		H	
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35		H	
40		F	
45			
50			

Het	R ¹	R ²
5		F -OC ₂ H ₅
10		F -O-CH(CH ₃) ₂
15		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		F -O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
35		F -O-CH-CH=CH ₂
40		F -O-CH ₂ -C≡CH
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH-C≡CH CH ₃
10		F -O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
30		F -O-CH ₂ -Cyclopropyl
35		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
20		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -SCH ₃
35		F -SC ₂ H ₅
40		F -S-CH(CH ₃) ₂
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
10 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
15 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
20 	F	-S-CH-CH=CH ₂
25 	F	-S-CH ₂ -C≡CH
30 	F	-S-CH-C≡CH
35 	F	-S-CH ₂ -C=CH ₂
40 	F	
45 	F	
50		

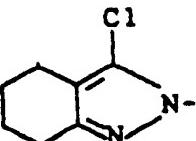
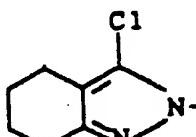
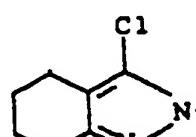
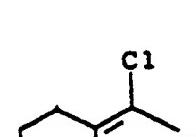
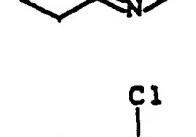
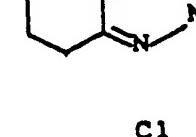
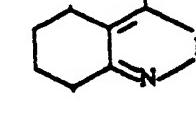
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
20		F -S-CH ₂ -C(=O)CH ₃
25		F -S-CH ₂ -Cyclobutene
30		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		
50		

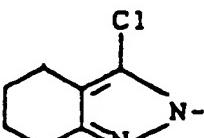
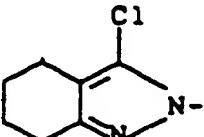
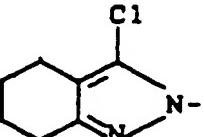
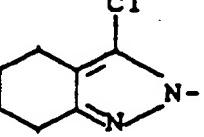
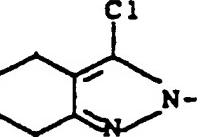
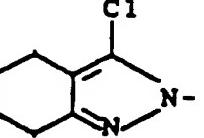
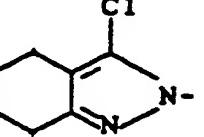
55

Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
10 	F	-S-CH(C(=O)-CH ₃)-CH ₃
15 	H	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OCH ₃
20 	H	-O-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ -OCH ₃
25 	H	-O-Cyclohexyl
30 	H	-O-Cyclohexyl
35 	H	-O-CH ₂ -Phenyl
40 	H	-O-CH ₂ -CN
45 		

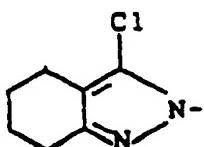
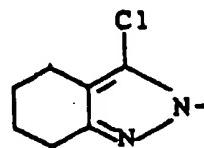
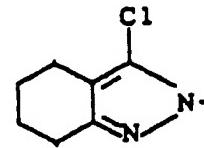
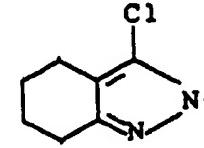
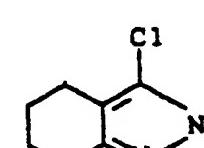
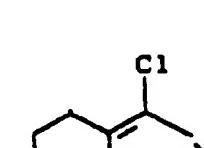
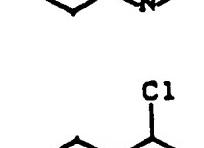
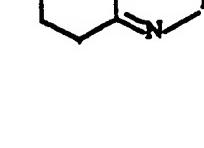
50

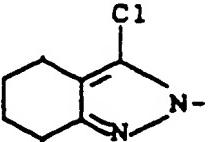
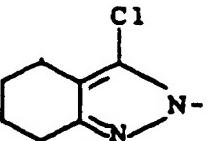
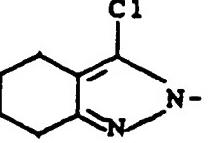
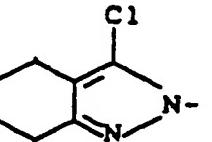
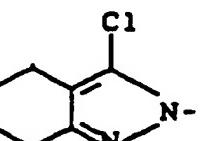
55

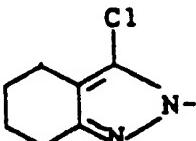
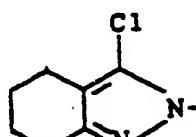
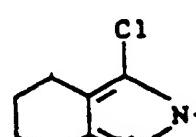
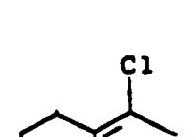
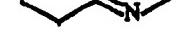
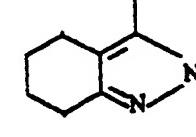
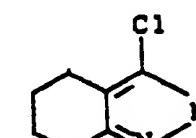
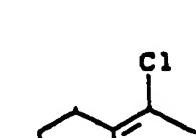
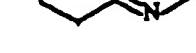
Het	R ¹	R ²
5		H -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10		H -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
15		H -O-CH(C ₂ H ₅) ₂ -COOC ₂ H ₅
20		H -O-CH(C ₂ H ₅) ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25		H -O-CH(C ₂ H ₅) ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
30		H -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
35		H -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
40		
45		
50		
55		

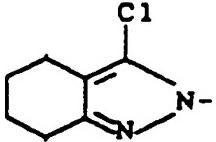
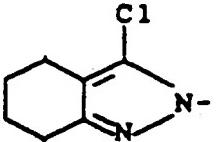
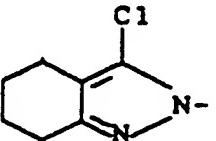
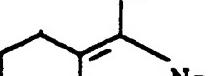
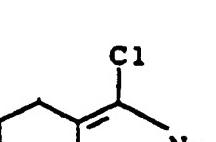
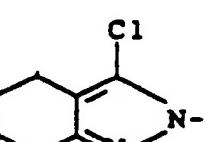
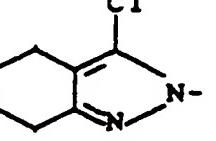
Het	R ¹	R ²
5 	H	$-\text{O}-\text{CH}-\text{CN}$ CH ₃
10		
15 	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
20 	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$
25 	H	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_2$
30		
35 	H	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$
40 	H	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$
45 	H	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
50		

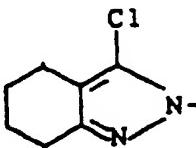
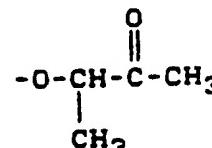
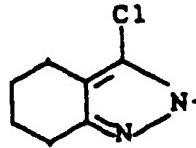
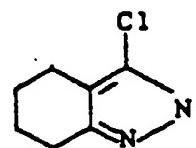
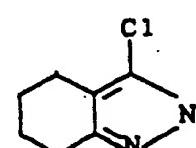
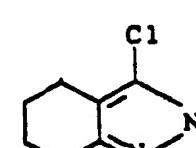
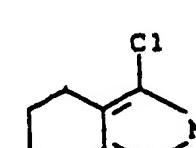
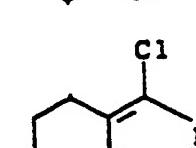
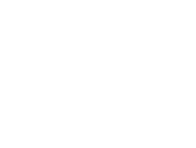
55

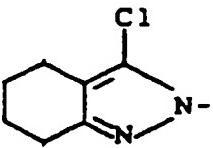
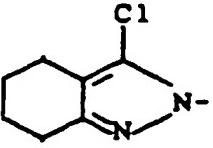
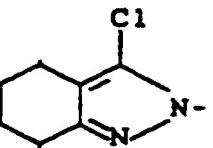
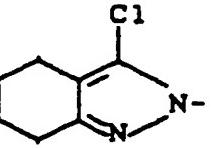
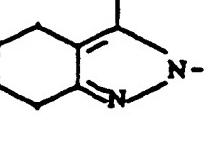
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CN
10		H -S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
15		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
20		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
25		H -S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30		H -S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
35		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
40		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutyl
45		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
50		
55		

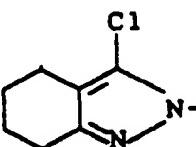
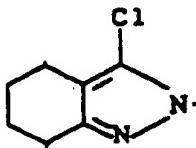
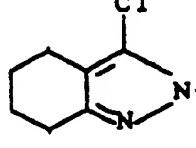
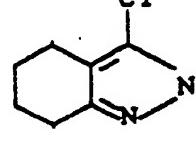
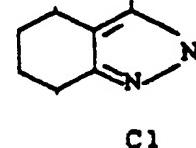
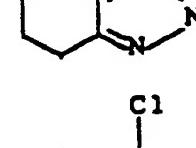
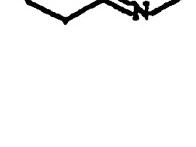
Het	R ¹	R ²
5 	H	-S-CH-CN CH ₃
10		
15 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		
25 	H	-S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
30		
35 	H	-OC ₂ H ₅
40		
45 	H	-O-CH(CH ₃) ₂
50		

Het	R ¹	R ²
5		H -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		H -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
15		H -O-CH-CH=CH ₂ CH ₃
20		H -O-CH ₂ -C≡CH
25		H -O-CH-C≡CH CH ₃
30		H -O-CH ₂ -C≡CH CH ₃
35		H -O-CH ₂ -C≡CH CH ₃
40		H -O-CH ₂ -C≡CH CH ₃
45		H -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	H	$\begin{array}{c} -O-CH-CH_2-OC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$
10 	H	$\begin{array}{c} -O-CH_2-CH-OCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
15 	H	$-O-CH_2-\begin{array}{c} O \\ \\ C_2H_5 \end{array}$
20 	H	$-O-CH_2-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C-OC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$
25 	H	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$
30 	H	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5$
35 	H	$-O-CH_2-C(=O)-CH_3$
40 	H	
45 	H	
50 		

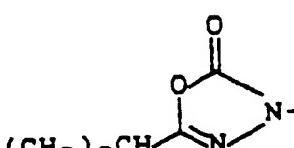
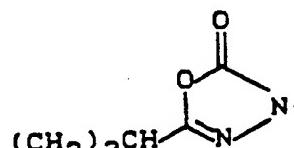
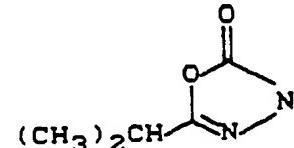
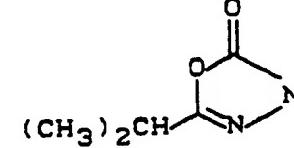
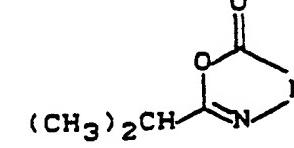
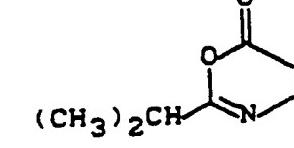
Het	R ¹	R ²
5		H 
10		H -SCH ₃
15		H -SC ₂ H ₅
20		H -S-CH(CH ₃) ₂
25		H -S-CH ₂ -CH=CH ₂
30		H -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
35		H -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40		
45		
50		
55		

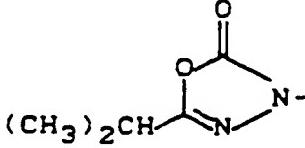
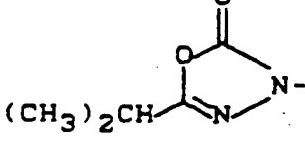
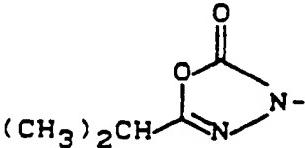
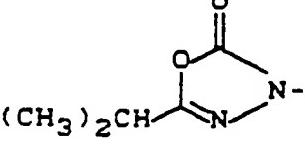
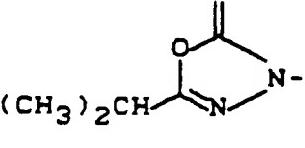
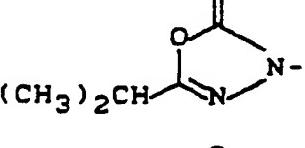
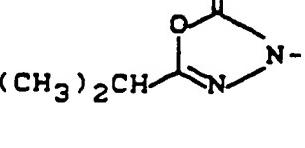
Het	R ¹	R ²
5 	H	-S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
10		
15 	H	-S-CH ₂ -C≡CH
20		
25 	H	-S-CH-C≡CH CH ₃
30		
35 	H	-S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
40 	H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		
50		
55		

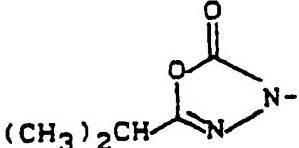
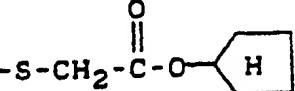
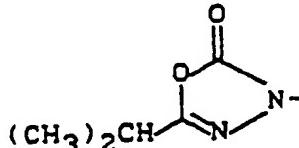
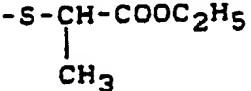
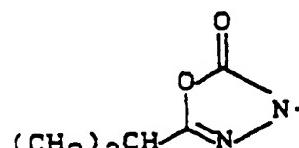
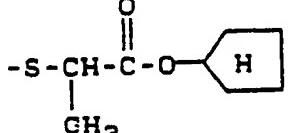
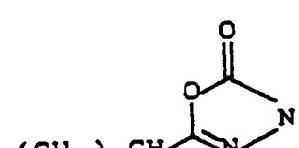
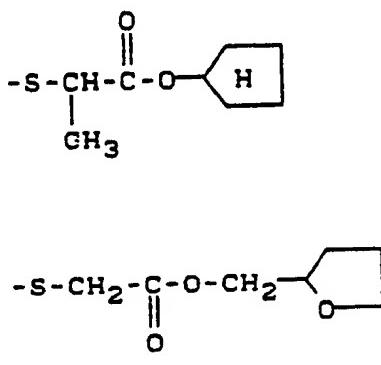
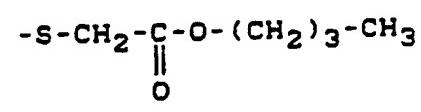
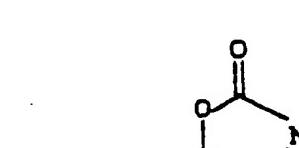
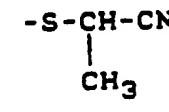
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
10		
15		H -S-CH ₂ -Cyclobutyl
20		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
25		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		
40		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
45		H -S-CH-C(=O)-CH ₃ CH ₃
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 	F	
40 	F	
45 	F	
50		

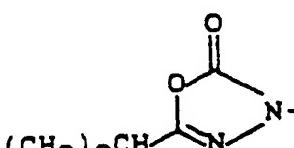
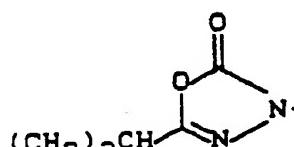
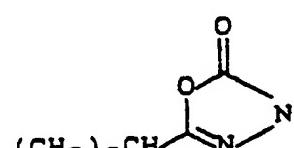
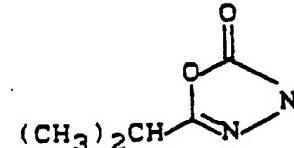
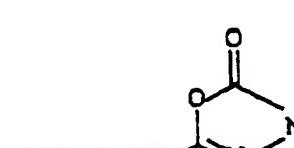
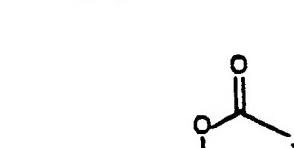
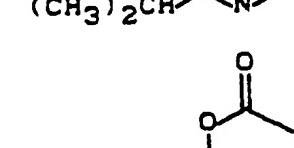
55

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH-COOCC ₂ H ₅ CH ₃
10 	F	-O-CH-C(=O)-O-Cyclohexyl CH ₃
15 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
20 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
25 	F	-O-CH ₂ -CN CH ₃
30 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
35 		
40 		
45 		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
10 	F	-S-CH ₂ -C< CH ₂ -OCH ₃ CH ₂ -OCH ₃ CH ₃
15 	F	-S-C ₆ H ₅
20 	F	-S-C ₆ H ₅
25 	F	-S-C ₆ H ₅
30 	F	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅
35 	F	-S-CH ₂ -CN
40 	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
45 	F	
50		

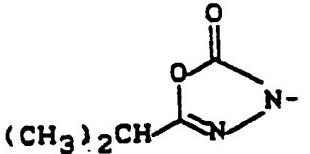
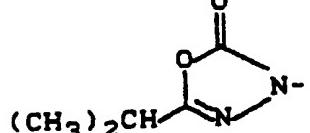
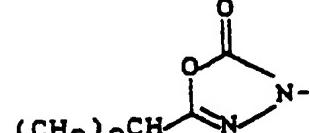
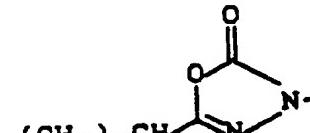
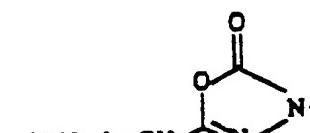
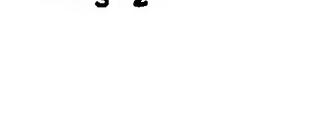
Het	R ¹	R ²
5 	F	
10 	F	
15 	F	
20 	F	
25 	F	
30 	F	
35 		
40 		
45 		
50 		
55 		

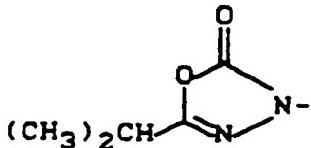
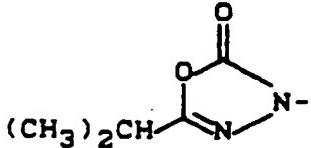
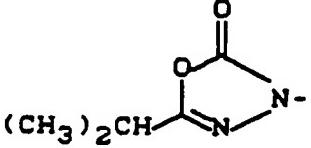
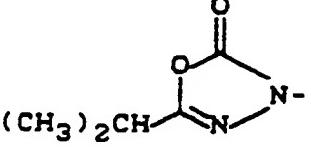
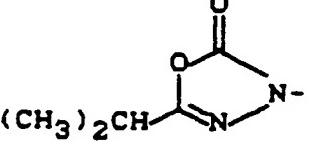
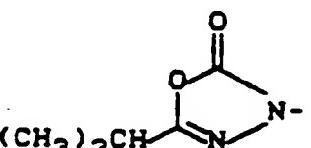
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10 	F	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
15 	F	-OCH ₃
20 	F	-OC ₂ H ₅
25 	F	-O-CH(CH ₃) ₂
30 	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
35 	F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40 		
45 		
50 		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		F -O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		F -O-CH ₂ -C≡CH
20		F -O-CH(CH ₃)-C≡CH
25		F -O-CH ₂ -C=CH ₂
30		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		
45		
50		

55

	Het	R ¹	R ²
5		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_3$
10			CH_3
15		F	$\text{-O-CH}_2\text{-Cyclobutene-1-oxyl}$
20			
25		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$
30			
35		F	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
40			
45		F	$\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		H	-SCH ₃
10		H	-SC ₂ H ₅
15		H	-S-CH(CH ₃) ₂
20		H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		H	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		H	-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		H	-S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
40		H	-S-CH-CH=CH ₂
45			
50			
55			

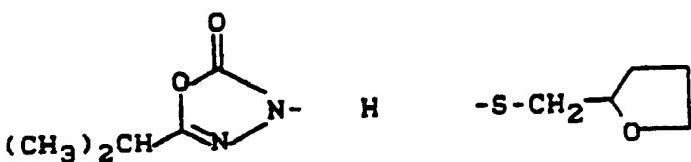
	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -C≡CH
10		H	-S-CH(C≡CH)-CH ₃
15		H	-S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
20		H	-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(C ₂ H ₅ O)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		H	-S-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅ O)-OC ₂ H ₅
35		H	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
40			
45			
50			
55			

5

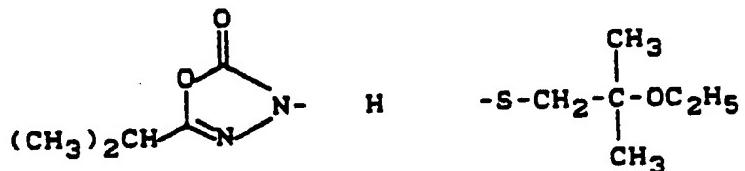
Het

 R^1 R^2

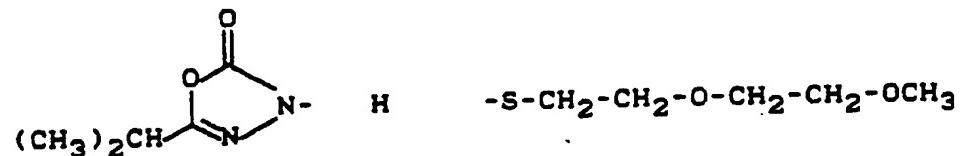
10



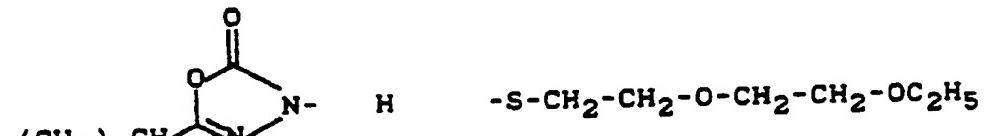
15



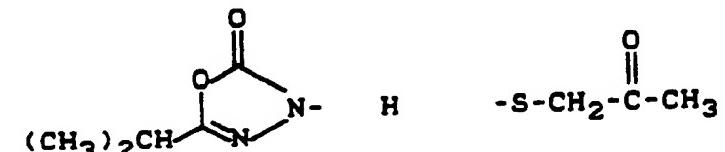
20



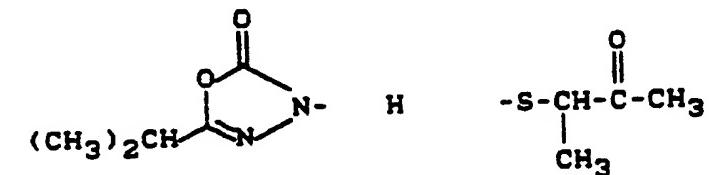
25



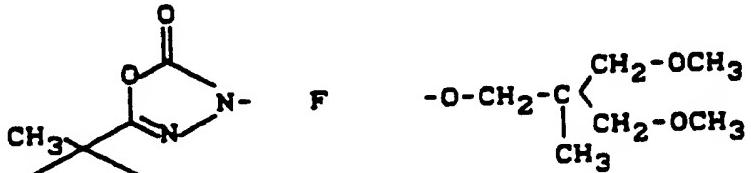
30



35



45

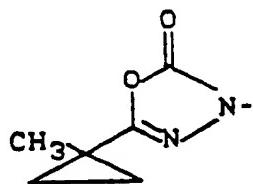


50

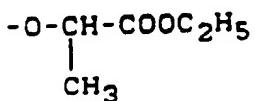
55

Het	R ¹	R ²
5		
10		-O-Cyclohex-1-enyl
15		-O-Cyclohex-1-enyl
20		
25		-O-CH ₂ -Phenyl
30		
35		-O-CH ₂ -CN
40		
45		-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohex-1-enyl
50		

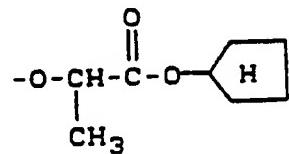
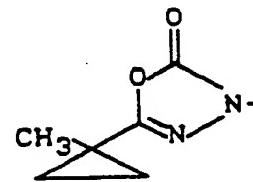
5

 R^1 R^2

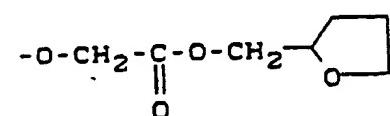
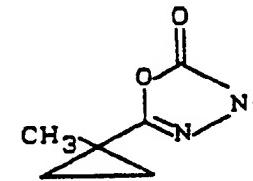
10



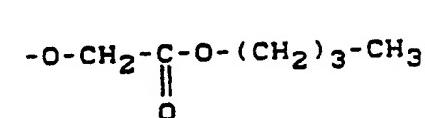
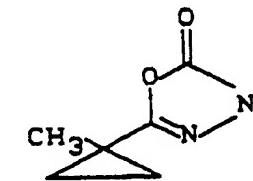
15



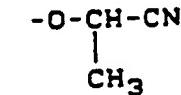
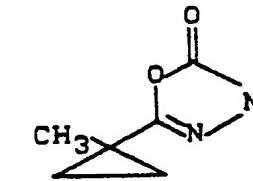
20



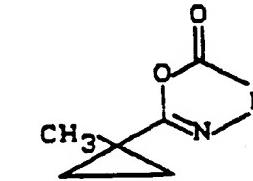
25



30



35



40

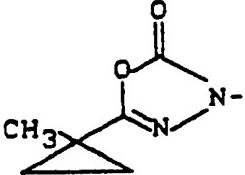
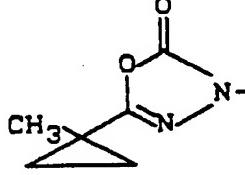
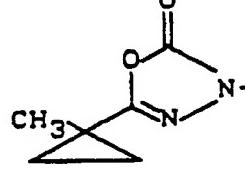
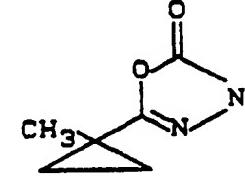
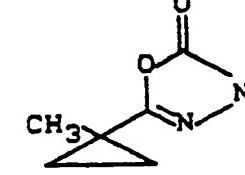
45

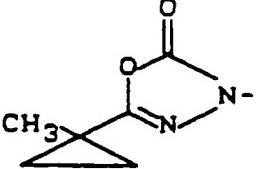
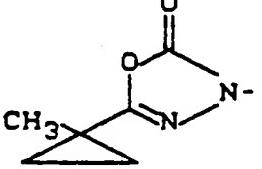
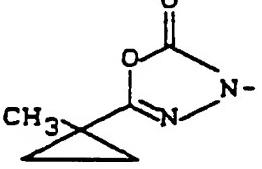
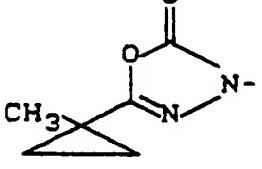
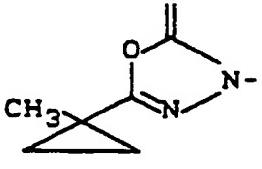
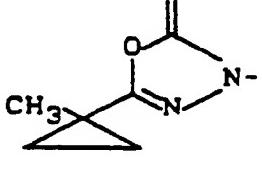
50

55

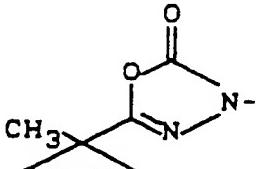
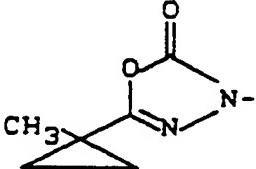
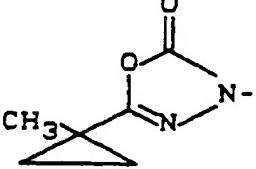
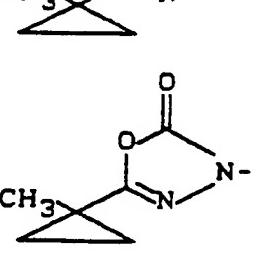
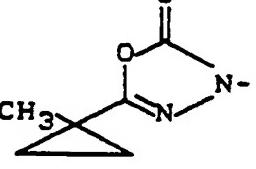
Het	R ¹	R ²
5		
10		F
15		H
20		H
25		
30		H
35		H
40		
45		H
50		

55

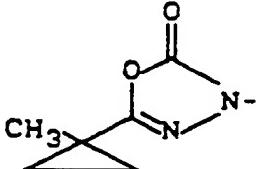
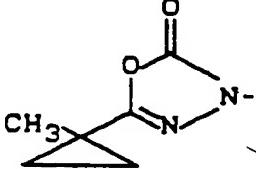
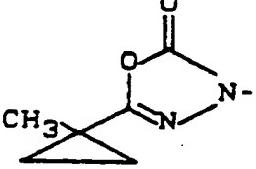
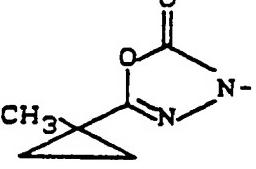
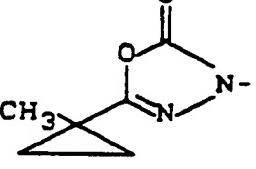
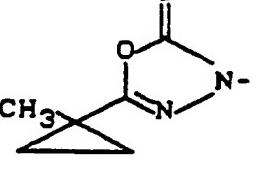
	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
10			
15		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
20			
25		H	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30			
35		H	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
40			
45		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		
10		H -S-CH-CN CH ₃
15		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		H -S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
25		
30		F -OCH ₃
35		F -OC ₂ H ₅
40		
45		F -O-CH(CH ₃) ₂
50		

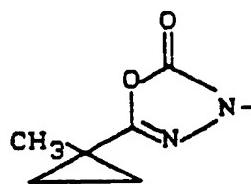
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
10		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
15		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂
25		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
30		F	-O-CH ₂ -C≡CH
35		F	-O-CH ₂ -C≡CH
40		F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
10		
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		
25		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
30		
35		F -O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
40		
45		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
50		

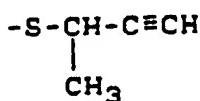
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10			
15		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20			
25		F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30			
35		F	-O-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-CH ₃
40			
45		F	-SC ₂ H ₅
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		
10		F -S-CH(CH ₃) ₂
15		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
20		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		
30		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		F -S-CH-CH=CH ₂
40		
45		F -S-CH ₂ -C≡CH
50		
55		

5

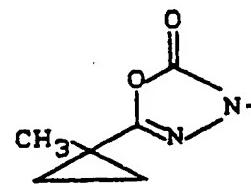
 R^1 R^2

F

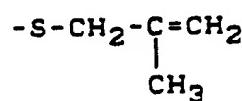


10

15

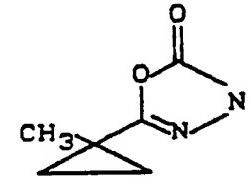


F

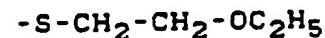


20

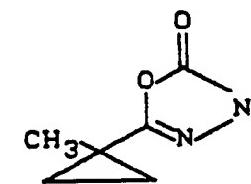
25



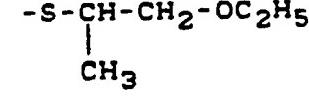
F



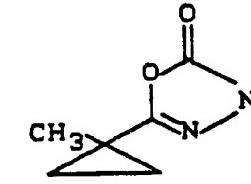
30



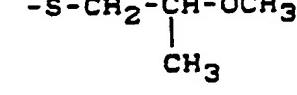
F



35

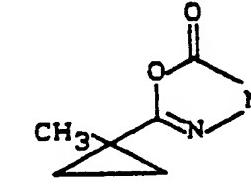


F

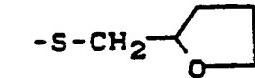


40

45

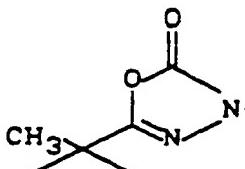
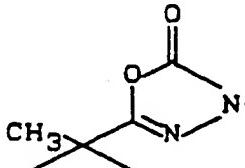
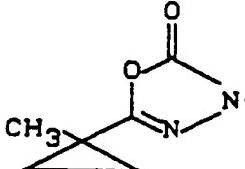
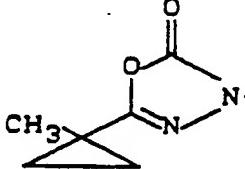
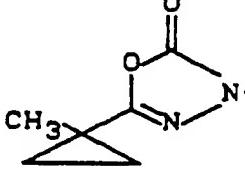


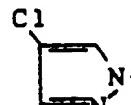
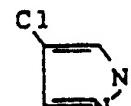
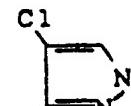
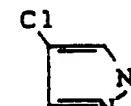
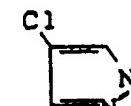
F

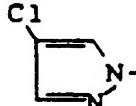


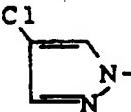
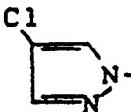
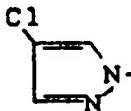
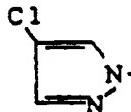
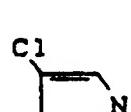
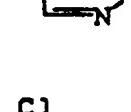
50

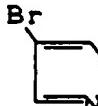
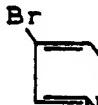
55

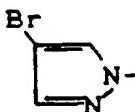
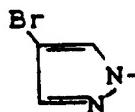
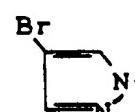
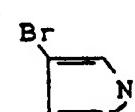
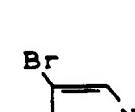
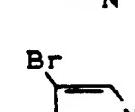
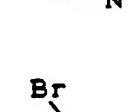
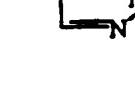
Het	R ¹	R ²
5		
10		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -S-CH-C(=O)-CH ₃
35		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		
50		

Het	R ¹	R ²	
5		F	-O-Cyclohexyl
10		F	-O-Cyclopentyl
15		F	-O-CH ₂ -Phenyl
20		F	-O-CH ₂ -CN
25		F	-O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
30		F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclopentyl
35		F	-O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
40		F	-O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclopentyl
45			
50			
55			

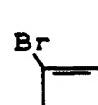
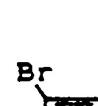
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclohexanone
10		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
15		F -O-CH(CH ₃)-CN
20		-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH(^{OCH₃})₂-OCH ₃
30		F -S-CH ₂ -C(CH ₃)(<sup>CH<sub>2-OCH₃</sup>)₂-OCH ₃
35		F -S-Cyclohexyl
40		F -S-Cyclopentyl
45		
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -C ₆ H ₄
10		F	-S-CH ₂ -CN
15		F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
20		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25		F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
30		F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
35		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclobutyl
40		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH-CN CH ₃
10		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
15		F	-S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
20		F	-OCH ₃
25		F	-OC ₂ H ₅
30		F	-O-CH(CH ₃) ₂
35		F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂
40		F	-O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
45			
50			
55			

	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		F	-O-CH ₂ -C≡CH
20		F	-O-CH(CH ₃)-C≡CH
25		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F	-O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
45		F	-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -Cyclobutene-1,3-dione
10		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35		F -SCH ₃
40		F -SC ₂ H ₅
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH(CH ₃) ₂
10		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
15		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
25		F -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
30		F -S-CH ₂ -C≡CH
35		F -S-CH-C≡CH CH ₃
40		F -S-CH ₂ -C≡CH ₂ CH ₃
45		
50		
55		

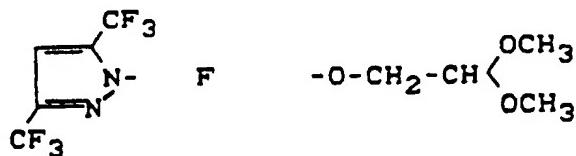
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F -S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
20		
25		F -S-CH ₂ -Cyclobutene
30		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH(C ₂ H ₅)C(=O)CH ₃
10		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
15		
20		F -O-Cyclohexyl
25		F -O-Cyclopentyl
30		F -O-CH ₂ -Phenyl
35		F -O-CH ₂ CN
40		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
45		
50		
55		

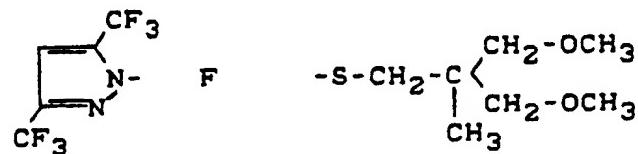
Het	R ¹	R ²
5 CF ₃	CF ₃	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10 CF ₃	F	-O-CH-COOCH ₂ CH ₃
15 CF ₃	F	-O-CH-C(=O)-O-Cyclohexyl
20 CF ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
25 CF ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclopentyl
30 CF ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
35 CF ₃	F	-O-CH-CN
40 CF ₃	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
45 CF ₃	F	
50 CF ₃	F	

5

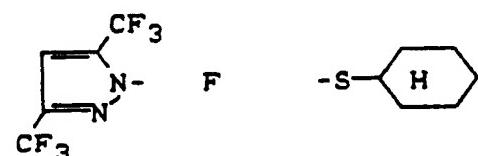
Het

 R^1 R^2 

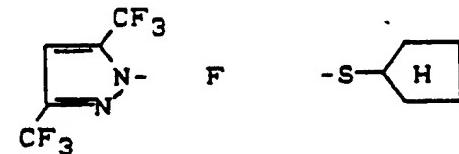
10



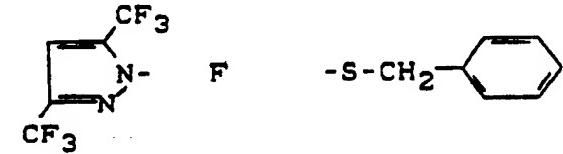
15



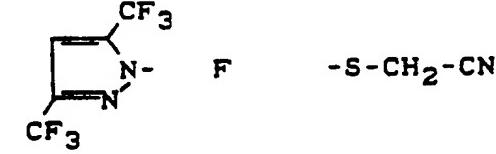
20



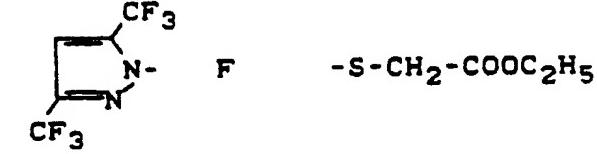
25



30



35



40

45

50

55

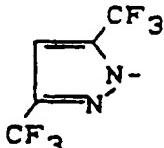
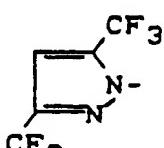
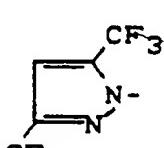
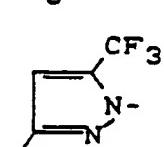
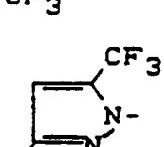
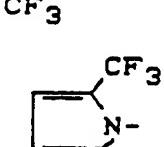
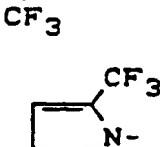
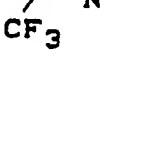
Het	R ¹	R ²
5 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
10 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
15 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclopentyl
20 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclobutyl
25 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclopropyl
30 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
35 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH(CH ₃)-CN
40 CF ₃ CF ₃	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
45 CF ₃		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH< OCH ₃ OCH ₃
10		H -OCH ₃
15		H -OC ₂ H ₅
20		H -O-CH(CH ₃) ₂
25		H -O-CH ₂ -CH=CH ₂
30		H -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		H -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
40		H -O-CH ₂ -CH ₂ -Cl
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		
10		H -O-CH-CH=CH ₂ CH ₃
15		H -O-CH ₂ -C≡CH
20		H -O-CH-C≡CH CH ₃
25		H -O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
30		H -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		H -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
40		H -O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
45		
50		

55

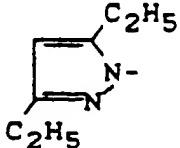
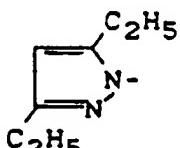
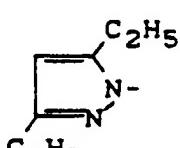
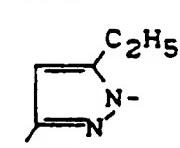
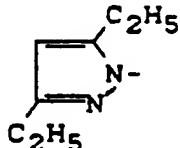
Het	R ¹	R ²
5		H -O-CH ₂ -Cyclobutene
10		H -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		H -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		H -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		H -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
35		H -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
40		H -SCH ₃
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		H -SC ₂ H ₅
10		H -S-CH(CH ₃) ₂
15		H -S-CH ₂ -CH=CH ₂
20		H -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		H -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		H -S-CH-CH=CH ₂
35		H -S-CH ₂ -C≡CH
40		
45		
50		

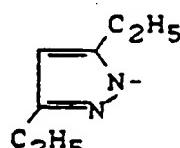
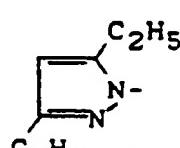
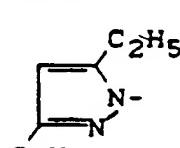
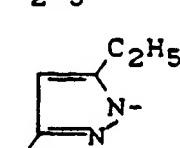
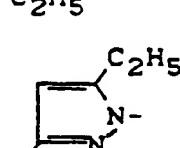
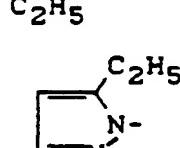
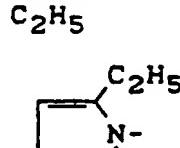
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH-CH≡CH CH ₃
10		H -S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
15		H -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		H -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
25		H -S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
30		H -S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
35		H -S-CH ₂ -Cyclohexenyl
40		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
45		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
50		
55		

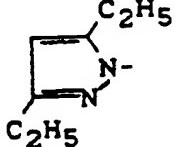
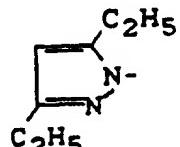
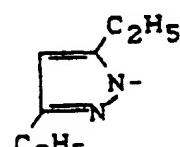
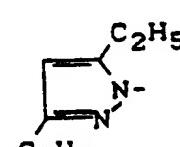
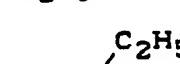
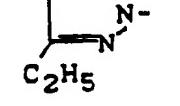
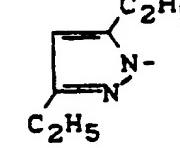
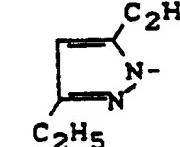
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
10		H -S-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
20		H -S-CH-C(=O)-CH ₃
25		-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
30		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35		F -O-Cyclohexyl
40		F -O-Cyclohexyl
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -
10		F -O-CH ₂ -CN
15		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
20		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₃
30		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -
35		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₃
40		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₂ -
45		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		
15		F -O-CH(CN)-CH ₃
20		
25		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
30		
35		H -S-CH ₂ -C(CH ₂ -OCH ₃) ₂
40		
45		H -S-Cyclohexyl
50		

	Het	R ¹	R ²
5		H	-S-CH ₂ -
10		H	-S-CH ₂ -CN
15		H	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
20		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-
25		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-
30		H	-S-CH(C ₂ H ₅)-COOC ₂ H ₅
35		H	-S-CH(C ₂ H ₅)-C(=O)-O-
40		H	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		H -S-CH(CN)-CH ₃
15		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		H -S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
25		F -OCH ₃
30		F -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH(CH ₃) ₂
40		
45		
50		
55		

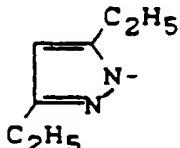
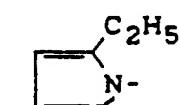
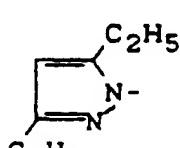
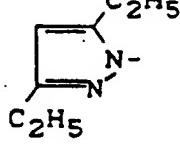
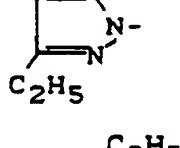
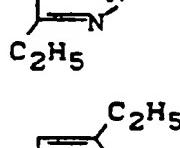
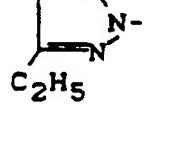
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
10		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
15		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
20		F -O-CH(CH3)-CH=CH ₂
25		F -O-CH ₂ -C≡CH
30		F -O-CH ₂ -C(CH3)=CH ₂
35		F -O-CH ₂ -C(CH3)≡CH
40		F -O-CH ₂ -C(CH3)=CH ₂
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		CH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH(OCH ₃)
25		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
30		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		
45		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅

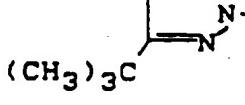
50

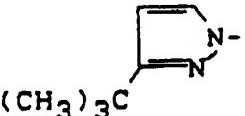
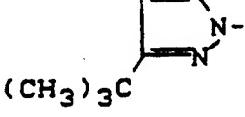
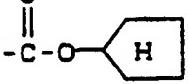
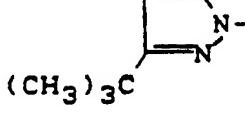
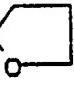
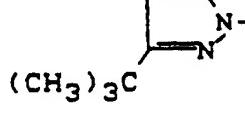
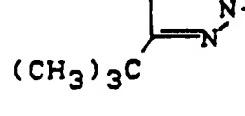
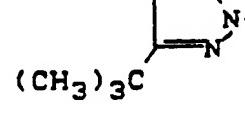
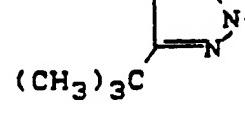
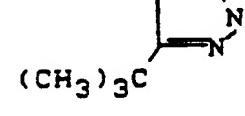
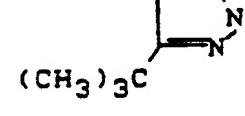
55

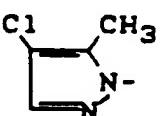
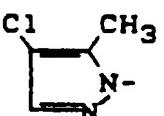
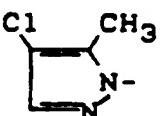
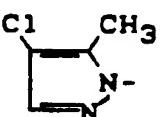
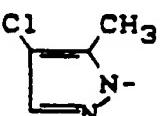
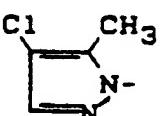
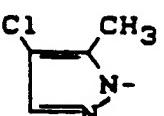
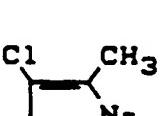
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
10		F	-O-CH(C(=O)CH ₃)-CH ₃
15		H	-SCH ₃
20		H	-SC ₂ H ₅
25		H	-S-CH(CH ₃) ₂
30		H	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
35		H	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
40			
45			
50			
55			

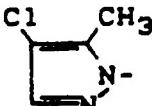
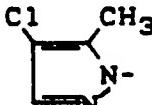
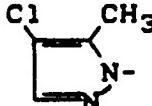
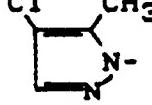
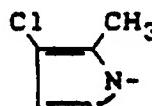
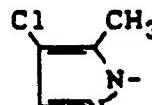
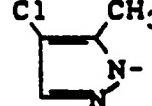
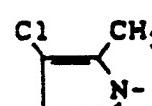
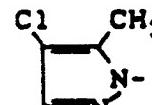
Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		H -S-CH-CH=CH ₂
15		CH ₃
20		H -S-CH ₂ -C≡CH
25		CH ₃ -S-CH-C≡CH
30		H -S-CH ₂ -C=CH ₂
35		H -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		H -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		H -S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
10		
15		H -S-CH ₂ -CH ₂ O
20		
25		H -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
30		
35		H -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		
45		H -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
50		
55		

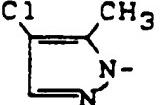
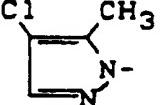
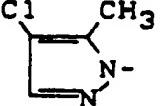
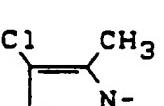
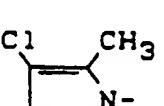
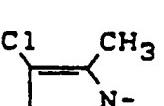
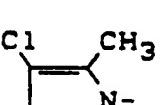
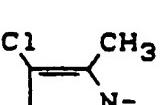
Het	R ¹	R ²
5 10		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ <CH ₂ -OCH ₃
15		F -O-Cyclohexyl
20		F -O-Cyclopentyl
25		F -O-CH ₂ -Phenyl
30		F -O-CH ₂ -CN
35 40		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
45		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
50		
55		

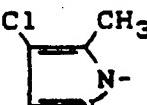
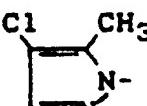
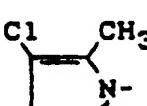
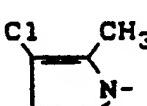
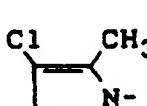
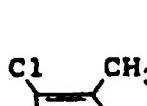
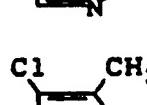
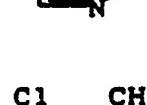
Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH-COOCH ₂ CH ₃
10 	F	-O-CH-C(=O)-O- 
15 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ - 
20 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
25 	F	-O-CH-CN
30 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
35 	F	-O-CH ₂ -CH(^{OCH} ₃) ₂
40 		
45 		
50 		
55 		

Het	R ¹	R ²
5		F -OCH ₃
10		F -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH(CH ₃) ₂
20		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
25		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
30		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
35		F -O-CH-CH=CH ₂ CH ₃
40		F -O-CH ₂ -C≡CH
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH-C≡CH CH ₃
10		F -O-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F -O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
30		F -O-CH ₂ -Cyclopropyl
35		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
40		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		
50		

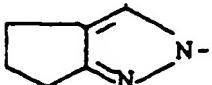
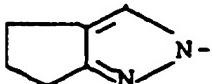
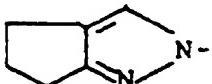
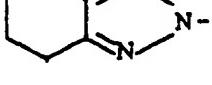
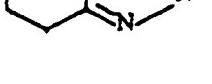
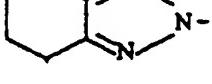
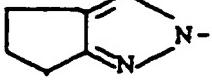
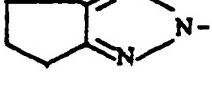
55

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10		F -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
15		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
20		F -SCH ₃
25		F -SC ₂ H ₅
30		F -S-CH(CH ₃) ₂
35		F -S-CH ₂ -CH=CH ₂
40		F -S-CH ₂ -CH=CH-Cl
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		F -S-CH-CH=CH ₂ CH ₃
15		F -S-CH ₂ -C≡CH
20		F -S-CH-C≡CH CH ₃
25		-S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
30		-S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		-S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅ CH ₃
40		-S-CH ₂ -CH-OC ₂ H ₅ CH ₃
45		-S-CH ₂ -CH-OCH ₃ CH ₃
50		
55		

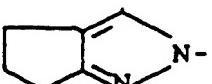
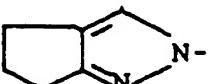
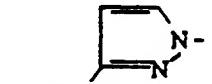
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -Cyclobutene-1,3-dione
10		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -S-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
35		
40		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		F -O-Cyclohexane-H
50		

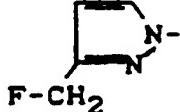
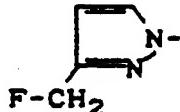
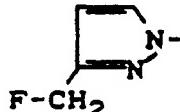
Het	R ¹	R ²
5		F -O-Cyclohexyl
10		F -O-CH ₂ -Cyclohexyl
15		F -O-CH ₂ -CN
20		F -O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
25		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
30		F -O-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
35		F -O-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
40		
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
10		F -O-CH(CH ₃)-CN
15		F -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH(^{OCH} ₃)₂
25		F -S-CH ₂ -C(CH ₃)(^{CH} ₂ -OCH ₃)₂
30		F -S-Cyclohexyl
35		F -S-Cyclohexyl
40		F -S-CH ₂ -Phenyl
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CN
10		F -S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
15		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl
20		F -S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
25		F -S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl
30		-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclohexyl
35		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclohexyl
40		F -S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
45		F -S-CH(CH ₃)-CN
50		

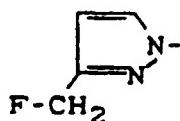
55

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
10		F -S-CH ₂ -CH< _{OCH₃} ^{OCH₃}
15		F -CH ₂ -OCH ₃
20		
25		F -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F -CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂
35		F -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂
40		F -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
45		
50		

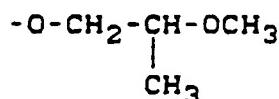
	Het	R ¹	R ²
5		F	-O-CH ₂ -CH=CH-Cl
10			
15		F	-O-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
20			
25		F	-O-CH ₂ -C≡CH
30			
35		F	-O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
40			
45		F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
50			
55			

HetR¹R²

5

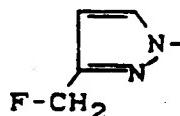


F

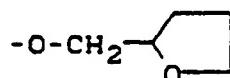


10

15



F

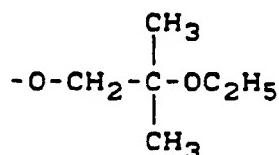


10

20

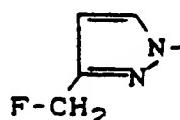


F

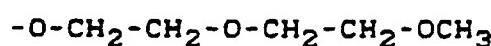


20

25



F

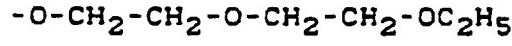


25

30



F

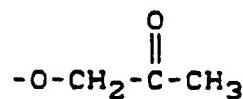


30

35



F

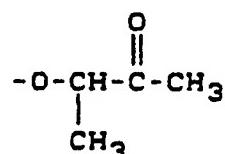


35

40



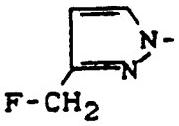
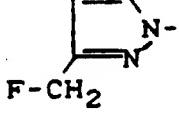
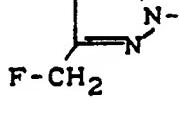
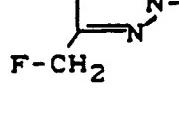
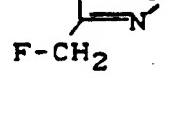
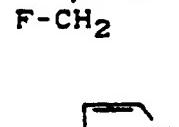
F



40

50

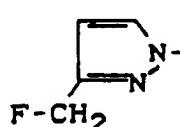
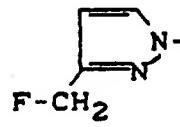
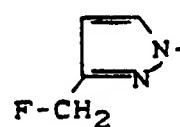
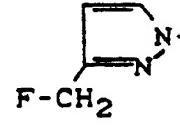
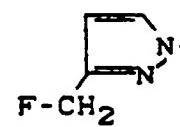
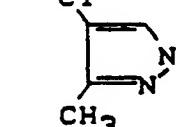
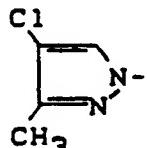
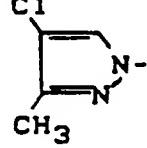
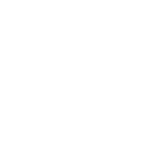
55

Het	R ¹	R ²
5		F -SCH ₃
10		F -SC ₂ H ₅
15		-S-CH(CH ₃) ₂
20		-S-CH ₂ -CH=CH ₂
25		-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
30		-S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
35		-S-CH-CH=CH ₂
40		CH ₃
45		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -C≡CH
10		F -S-CH-C≡CH CH ₃
15		F -S-CH ₂ -C=CH ₂ CH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅
30		F -S-CH ₂ -CH-OCH ₃
35		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-

50

55

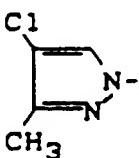
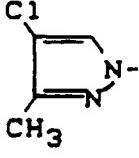
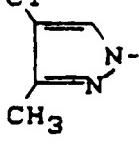
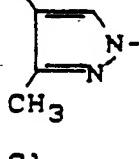
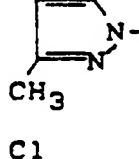
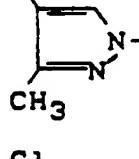
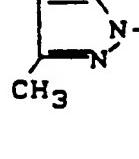
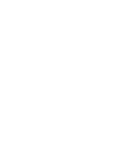
Het	R ¹	R ²
5 	F	-S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
10 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
15 	F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
20 	F	-S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
25 	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-CH ₃
30 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
35 	F	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OCH ₃
40 	F	-O-C ₆ H ₅
45 		
50		
55		

Het	R ¹	R ²
5 C1 CH ₃	F	-O-Cyclohexyl-H
10 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -Cyclohexyl
15 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -CN
20 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
25 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl-H
30 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₃
35 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₃
40 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl-H
45 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₃
50		

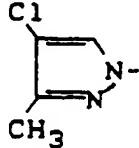
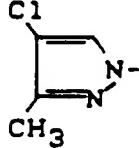
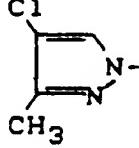
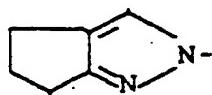
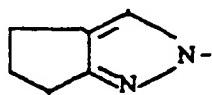
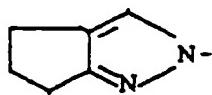
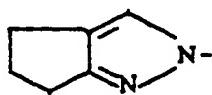
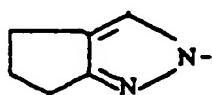
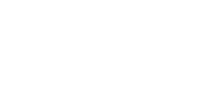
Het	R ¹	R ²
5 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclohexyl
10 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
15 C1 CH ₃	F	-O-CH-CN
20 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
25 C1 CH ₃	F	-O-CH ₂ -CH(^{OCH} ₃)^{OCH} ₃
30 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -C(CH ₃)(^{CH} ₂ -OCH ₃)^{CH} ₂ -OCH ₃
35 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -H
40 C1 CH ₃		
45 C1 CH ₃		
50		

Het	R ¹	R ²
5 C1 CH ₃	F	-S-Cyclohexyl-H
10 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -Phenyl
15 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -CN
20 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
25 C1 CH ₃	F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-Cyclohexyl-H
30 C1 CH ₃	F	-S-CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅
35 C1 CH ₃	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl-H
40 C1 CH ₃	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl-H
45 C1 CH ₃	F	-S-CH(CH ₃)-C(=O)-O-Cyclohexyl-H
50		

	Het	R ¹	R ²
5		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-CH ₂ -Cyclobutene
10		F	-S-CH ₂ -C(=O)-O-(CH ₂) ₃ -CH ₃
15		F	-S-CH(CH ₃)-CN
20		F	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃
25		F	-S-CH ₂ -CH(OCH ₃) ₂
30		F	-OCH ₃
35		F	-OC ₂ H ₅
40			
45			
50			
55			

Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH(CH ₃) ₂
10		F -O-CH ₂ -CH=CH ₂
15		F -O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
20		F -O-CH ₂ -CH=CH-Cl
25		F -O-CH-CH=CH ₂
30		F -O-CH ₂ -C≡CH
35		F -O-CH-C≡CH
40		
45		
50		

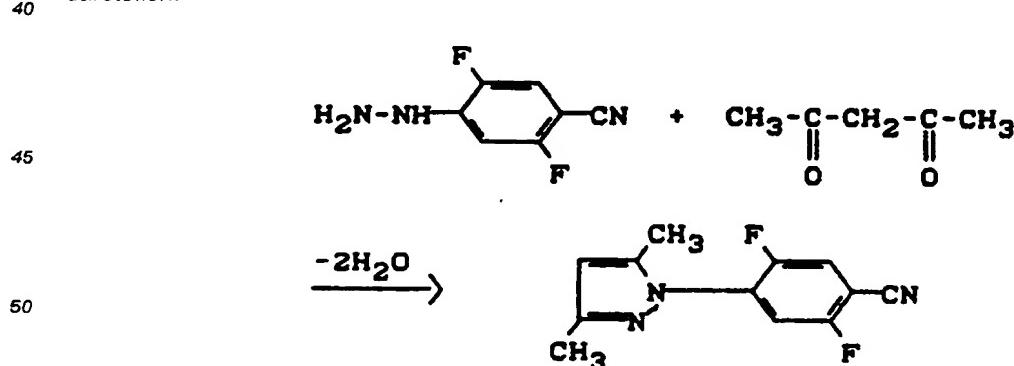
Het	R ¹	R ²
5		F -O-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
10		F -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
15		F -O-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
20		F -O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
25		F -O-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
30		F -O-CH ₂ -Cyclobutene
35		F -O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
40		-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45		
50		

Het	R ¹	R ²
5 	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
10 	F	-O-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
15 	F	-O-CH(CH ₃)C(=O)CH ₃
20 	F	-SCH ₃
25 	F	-SC ₂ H ₅
30 	F	-S-CH(CH ₃) ₂
35 	F	-S-CH ₂ -CH=CH ₂
40 	F	-S-CH ₂ -CH=CH-Cl
45 		
50 		

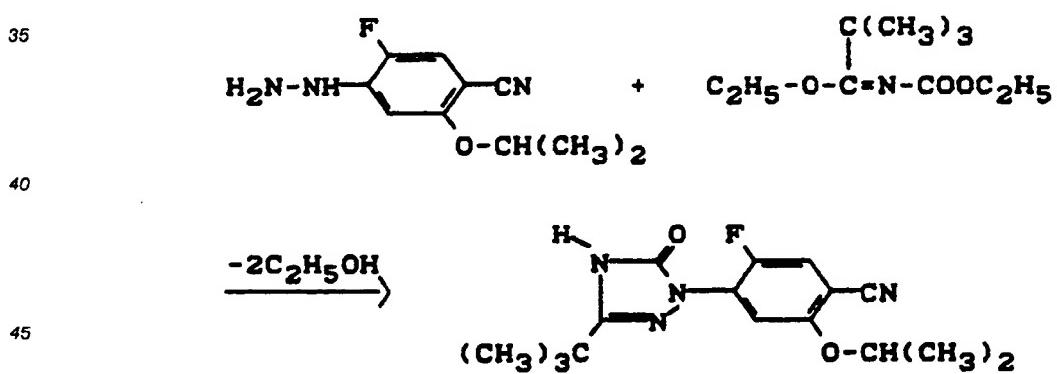
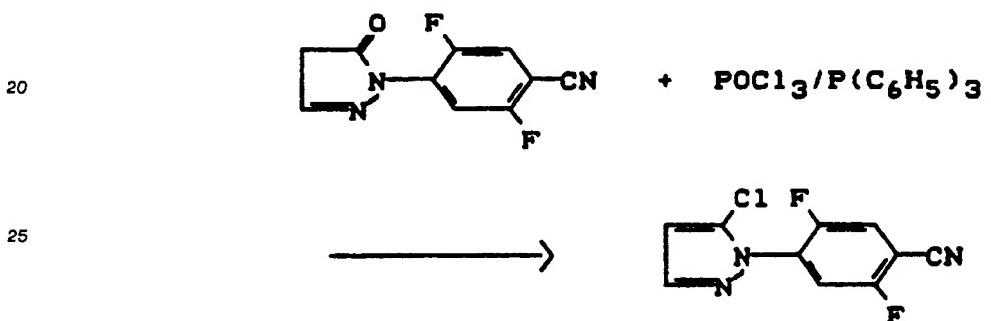
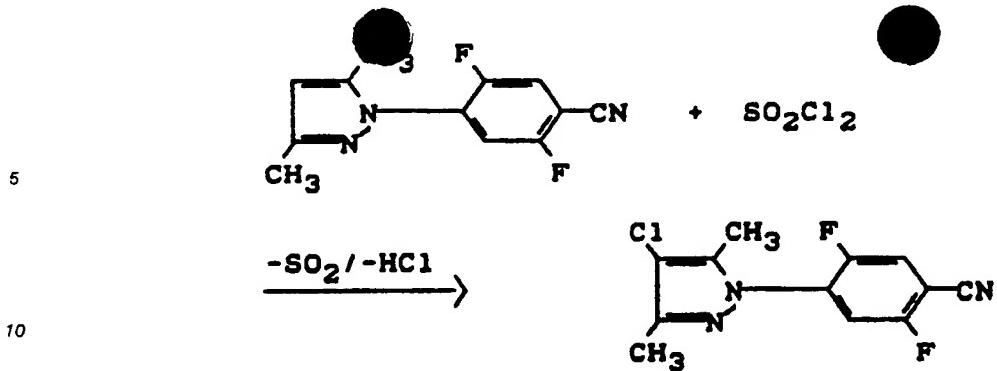
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
10		F -S-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
15		F -S-CH ₂ -C≡CH
20		F -S-CH(CH ₃)-C≡CH
25		F -S-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
30		F -S-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
35		F -S-CH(CH ₃)-CH ₂ -OC ₂ H ₅
40		F -S-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₃
45		F -S-CH ₂ -CH(CH ₃)-OCH ₃
50		
55		

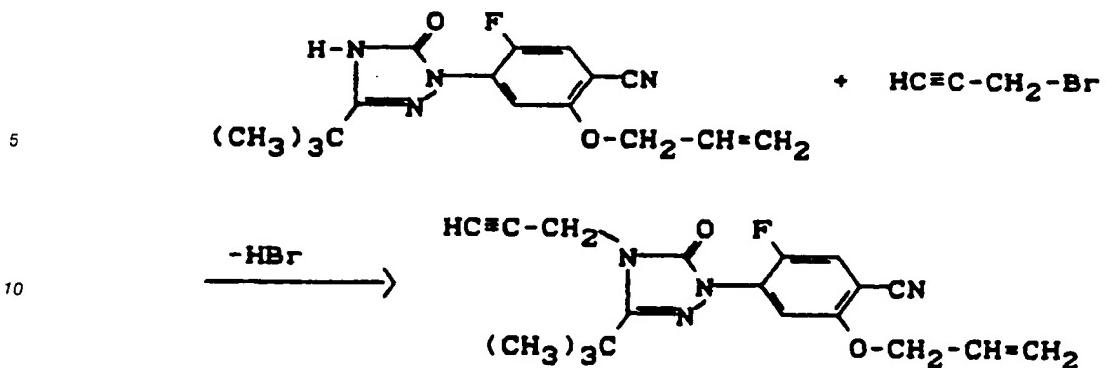
Het	R ¹	R ²
5		F -S-CH ₂ -
10		F -S-CH ₂ -
15		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
20		F -S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
25		F -S-CH ₂ -C(=O)-CH ₃
30		F -S-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -C(=O)
35		

Verwendet man beispielsweise 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und Acetylacetone als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

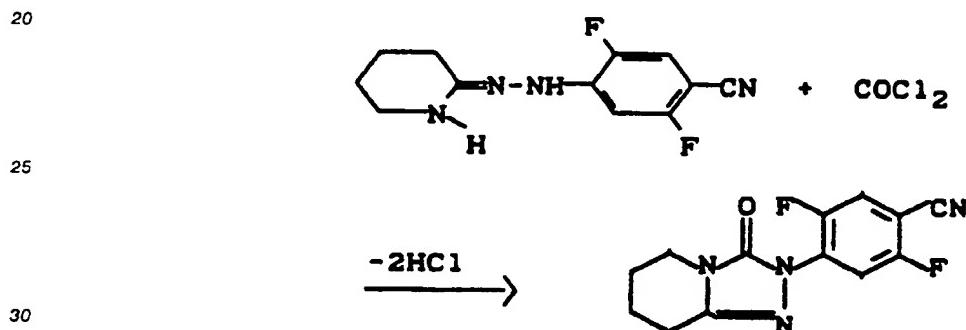


55 Verwendet man beispielsweise 4-(3,5-Dimethylpyrazol-1-yl)-2,5-difluorbenzonitril als Ausgangsverbindung und Sulfurylchlorid als Halogenierungsmittel, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

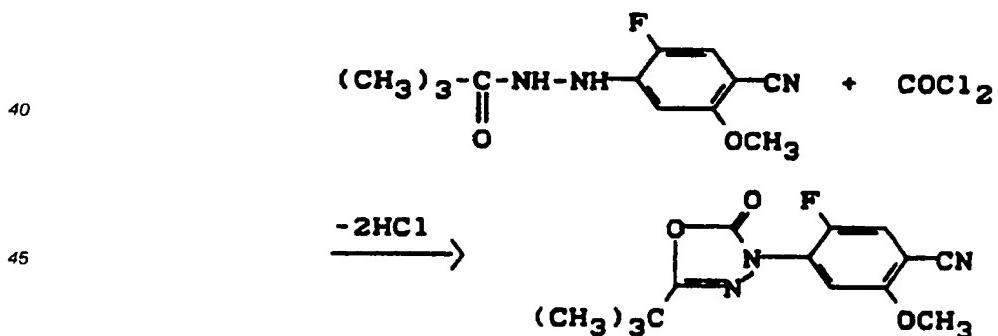




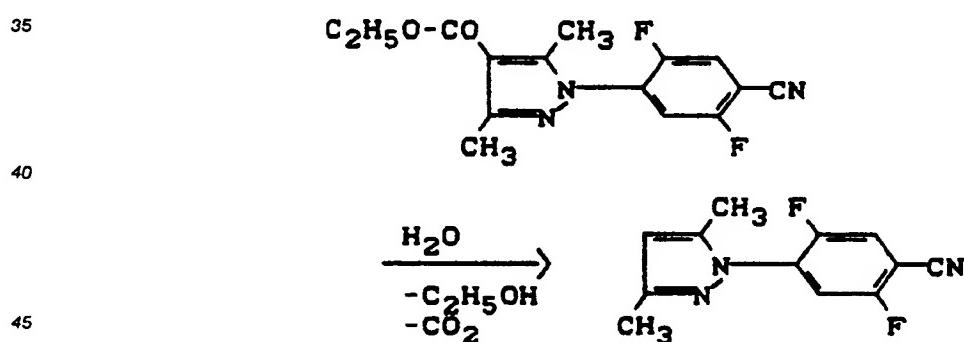
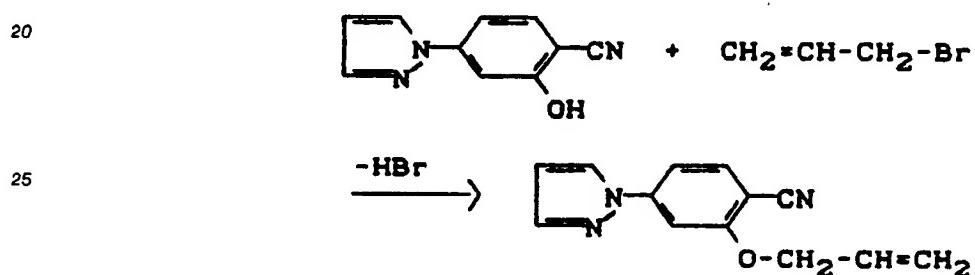
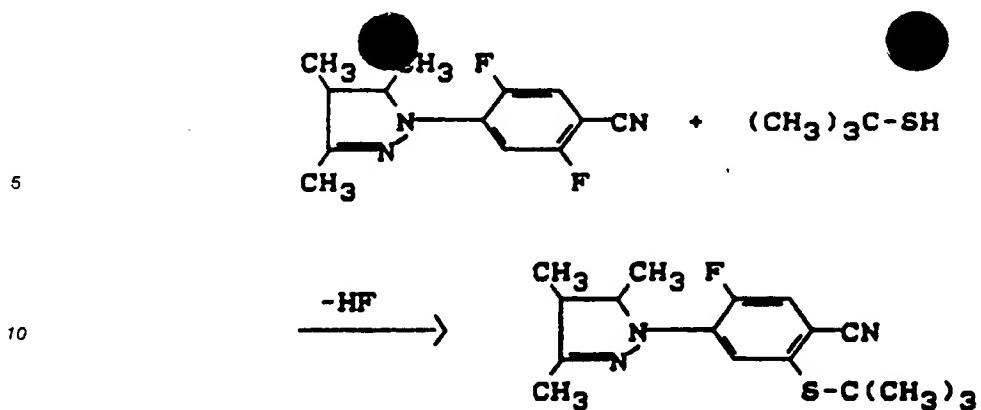
15 Verwendet man beispielsweise Piperidin-2-on-(2,5-difluor-4-cyanophenylhydrazone als Ausgangsverbindung, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise N-Pivaloyl-N'-(4-cyano-2-fluor-5-methoxyphenyl)-hydrazin als Ausgangsverbindung, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema darstellen:



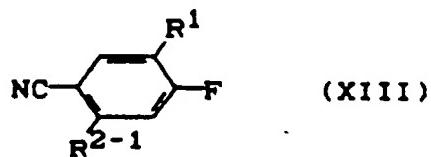
50 Verwendet man beispielsweise 4-(3,4,5-Trimethylpyrazol-1-yl)-2-fluorbenzonitril und t-Butylmercaptan als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) durch das folgende Formelschema darstellen:



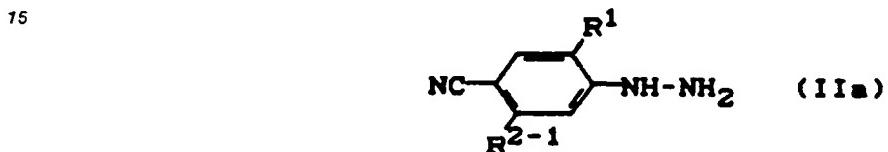
Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (d) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Cyanophenylhydrazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erforschung.

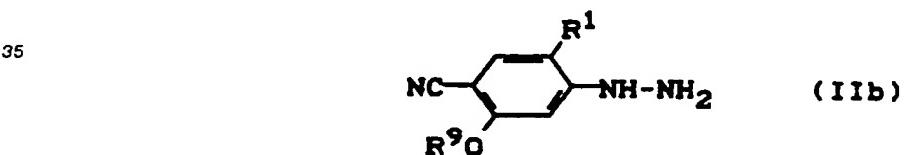
Man erhält sie, wenn man 4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII),



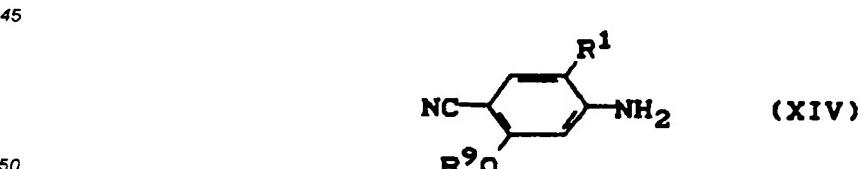
- in welcher
R²⁻¹ für Halogen steht und
10 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20 °C und 130 °C umsetzt und die so erhältlichen 4-Cyano-phenylhydrazine der Formel (IIa),



- 20
- in welcher
R¹ und R²⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in einer nachfolgenden 2. Stufe mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),
25 R⁹-XH (IX)
in welcher
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Acetonitril und gegebenenfalls in
30 Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natriumhydrid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C umsetzt.
4-Cyanophenylhydrazine der Formel (IIb).



- 40
- in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,
erhält man alternativ auch, wenn man 4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV),



- 50
- in welcher
R¹ und R⁹ die oben angegebene Bedeutung haben,
zunächst in üblicher Art und Weise mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure wie beispielsweise Salzsäure diazotiert und anschließend ebenfalls in allgemein üblicher Art und Weise mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise Zinn(II)chlorid reduziert.
- 55 4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren

(vgl. z.B. EP 191 185; US 3 127 127; DE 2 104 312; J. Heterocycl. Chem. 11, 1373-1378 [1978]; DE 2 711 332; PCT Int Appl. WO87/7602; JP 56/79 660; Zh. org. Khim. 3, 1257-1259 [1967]; J. Chem. Res., Synop. 1984, 382-383; Collect. Czech. Chem. Commun. 49, 992-1000 [1984]; Collect. Czech. Chem. Commun. 42, 2001-2017 [1977]).

5 4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV) sind ebenfalls bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. JP 46/3368; EP 100 172 oder EP 224 001).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten 1,3-Diketone sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der

10 Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^{4-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, 15 Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

R^{5-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, 20 Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

1,3-Diketone der Formel (III) und Derivate dieser Diketone wie beispielsweise Enolether, Enolester, Ketale, Enoletherketale, Enamine oder β -Halogenvinylketone sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-25 Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Ij) allgemein definiert. In dieser Formel (Ij) stehen R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^{5-1} steht vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 30 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl oder Dichlorfluormethyl.

Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ij) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (h- α), (h- β) und (i).

35 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-pyrazolinone sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

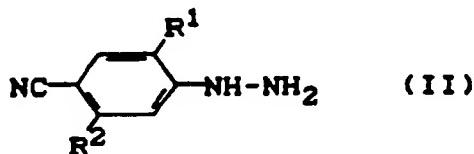
40 Die N-Arylpyrazolinone der Formel (IV) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Man erhält sie, wenn man β -Ketoester der Formel (XV),



45

in welcher

50 R^{13} für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht und R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben, mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),



in welcher R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Reaktionshilfmittels wie beispielsweise Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 °C
und 120 °C umsetzt.

β -Ketoester der Formel (XV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Iminocarbonester sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) steht R⁷ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten benannt wurden.

R¹⁰ und R¹¹ stehen vorzugsweise unabhängig voneinander jeweils für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.
 Die Iminocarbonester der Formel (V) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. Chem. Ber. 119, 2444-2457 [1986]; Bull. chem. Soc. Jpn. 55, 3943-3944 [1982]; Chem. Lett. 1982, 1015-1016; Chem. Lett. 1978, 1403-1404; J. Amer. chem. Soc. 95, 3957-3963 [1973]; J. org. Chem. 36, 3251-3252 [1971]).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Id) allgemein definiert. In dieser Formel (Id) stehen R¹, R² und R⁷ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

Die zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) steht R⁸⁻¹ vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

R⁸⁻¹ steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils einfach, zweifach oder dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl oder t-Butyl, für Allyl, für n- oder i-Butenyl, für Chlorallyl, für Dichlorallyl, für Propargyl oder für Chlorpropargyl.

E' steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxy sulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

Die Alkylierungsmittel der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Amidrazone sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

R^{7-1} und R^{8-2} stehen vorzugsweise gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für einen 1,3-Propandiylrest, einen 1,4-Butandiylrest oder einen 1,5-Pentandiylrest.

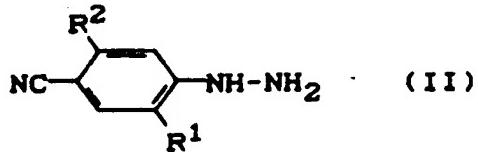
45 Die Amidrazone der Formel (VII) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. US 4 080 192 oder DE-OS 1 957 783), wenn man Lactame der Formel (XVI),

$\text{R}^{8-2}\text{-NH-C(=O)\text{-R}^{7-1}}$ (XVI)
 in welcher
 R^{7-1} und R^{8-2} die oben angegebene Bedeutung haben,
 zunächst in einer 1. Stufe mit einem Halogenierungsmittel wie beispielsweise Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Dioxan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen zwischen 0 °C und 50 °C umgesetzt und anschließend die so erhältlichen Imidchloride der Formel (XVII).

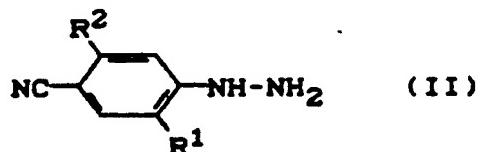
$$R^{8-2-N} = C - \begin{array}{c} R^{7-1} \\ | \\ C \end{array} \quad (XVII)$$

in welcher R^{7-1} und R^{8-2} die oben angegebene Bedeutung haben,

mit 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



- 10 in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin oder Pyridin bei Temperaturen
zwischen 0 °C und 80 °C umsetzt.
- 15 Lactame der Formel (XVI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Phenylhydrazide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R¹, R² und R⁶
vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.
- 20 Die Phenylhydrazide der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt.
Man erhält sie, wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),

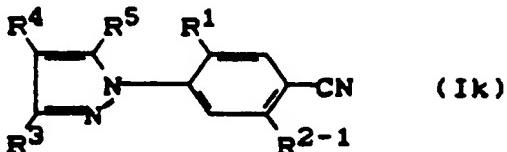


- 30 in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Acylierungsmitteln der Formel (XVIII),
R⁶- C-E³ (XVIII)
O
- 35 in welcher
R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat und
E³ für eine Elektronenanziehende Abgangsgruppe, vorzugsweise für Halogen oder für einen Rest R⁶- C-O-
O
- 40 steht, wobei R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat und insbesondere für Chlor steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Triethylamin bei Temperaturen zwischen -
20 °C und + 60 °C umsetzt.
- Acylierungsmittel der Formel (XVIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-α) als Ausgangsstoffe benötigten N-Aryl-
- 45 Stickstoffheterocyclen sind durch die Formel (Ik) allgemein definiert. In dieser Formel (Ik) stehen R¹, R³, R⁴
und R⁵ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.
- R²⁻¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor.
- Die N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich
50 mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) oder (i).
- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-α) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten
Alkohole oder Thiole sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) stehen R⁹ und X
vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.
- 55 Die Alkohole und Thiole der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen
Chemie.
- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-β) als Ausgangsstoffe benötigten (Thio)-
Phenolderivate sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) stehen R¹, R³, R⁴, R⁵ und

X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

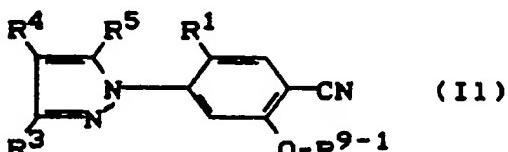
Die (Thio)Phenolderivate der Formel (X) sind noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

- 5 Man erhält sie entweder wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik).



in welcher

- 15 R²⁻¹ für Halogen, insbesondere für Fluor steht und
R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Natriumhydrogensulfid gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise
Methanol, Ethanol oder deren Gemische mit Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfs-
mittels wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart einer
20 Stickstoff- oder Argonschutzgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 0 °C und 50 °C umsetzt oder
wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II),



30 in welcher

R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und
R⁹⁻¹ für Allyl oder für Benzyl steht,

mit üblichen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise molekularem Wasserstoff in Gegenwart eines üblichen

- 35 Hydrierkatalysators, wie Trimethylsilyliodid oder wie Tris-Triphenylphosphin-Rhodiumchlorid gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Dichlormethan und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Diazabicyclooctan (DABCO) bei Temperaturen
zwischen 20 °C und 120 °C umsetzt.

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit

- 40 Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) oder (i).

N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (i).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h-β) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten
Alkylierungsmittel sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) steht R⁹ vorzugswei-
se für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen
45 Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

E² steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxy sulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

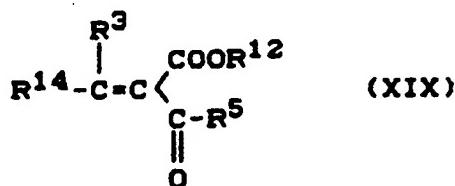
- 50 Die Alkylierungsmittel der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten N-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel (XII)
stehen R¹, R², R³ und R⁵ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt
55 wurden.

R¹² steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die N-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII) sind noch nicht bekannt.

Man erhält sie, wenn man Acylester-Derivate der Formel (XIX),



10

in welcher

R³, R⁵ und R¹² die oben angegebene Bedeutung haben und

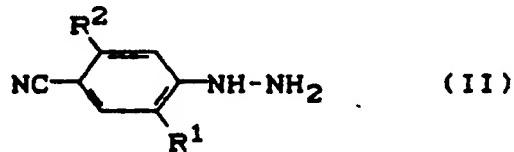
R¹⁴ für einen Alkoxyrest oder für einen Dialkylaminorest mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkyteilen, insbesondere mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in

15

den einzelnen Alkyteilen steht,

mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),

20



25

in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Ethylenglykolmonoethylether und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 °C und 150 °C umsetzt.

30

Acylester-Derivate der Formel (XIX) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. EP 257 882; JP 62/148 482; PCT Int. Appl. WO 86/1202; EP 188 094; US 4 555 517; EP 104 432; J. org. Chem. 49, 140-152 [1984]; Austral. J. Chem. 34, 2401-2421 [1981]; BE 888 389; US 4 277 418; Farmaco. Ed. Sci. 34, 898-906 [1979]; J. chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1979; 464-471; J. chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1978, 1041-1046).

35

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglycoldimethyl- oder diethylether, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder Säuren, wie Essigsäure.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere anorganische Mineralsäuren wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure infrage. Es ist auch möglich, die als Ausgangsstoffe infrage kommenden 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II) in Form von entsprechenden Säureadditionssalzen, wie beispielsweise Hydrochloriden einzusetzen.

45

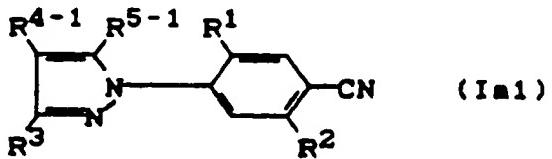
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

50

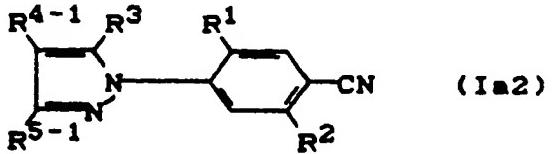
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an 4-Cyanophenylhydrazin der Formel (II) bzw. an einem entsprechenden Säureadditionssalz im allgemeinen 0.5 bis 10.0 Mol an 1,3-Diketon der Formel (III) oder an einem entsprechenden Derivat und gegebenenfalls 0.01 bis 1.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

55

Bei Verwendung von 1,3-Diketonen der Formel (III), bei welchen der Substituent R⁵⁻¹ verschieden von dem Substituenten R³ ist, erhält man in der Regel Isomerengemische aus Verbindungen der Formel (Ia1),



und Verbindungen der Formel (Ia2),



wobei

R¹, R², R³, R⁴⁻¹ und R⁵⁻¹ jeweils die oben angegebene Bedeutung haben.

Aus diesen Isomerengemischen lassen sich mit üblichen Trennverfahren (Destillation, Kristallisation, Chromatographie) die gewünschten Reaktionsprodukte der Formel (Ia) isolieren.

Als Halogenierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen übliche Halogenierungsmittel infrage. Mit besonderem Vorzug verwendet man Sulfurylchlorid, elementares Chlor oder elementares Brom als Halogenierungsmittel.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 30 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 35 °C und 70 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Ii) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Halogenierungsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Halogenierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls übliche Halogenierungsmittel infrage. Mit besonderem Vorzug verwendet man anorganische Säurehalogenide wie beispielsweise Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Phosgen, Phosphortribromid oder Diphosgen (Cl₃C-O-CO-Cl).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder basische Verdünnungsmittel wie beispielsweise Pyridin. Es ist auch möglich, einen entsprechenden Überschuß an Halogenierungsmittel gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere übliche Hilfsnukleophile wie beispielsweise Triphenylphosphin, Dimethylanilin oder Dimethylformamid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an N-Arylpyrazolinon der Formel (IV) im allgemeinen 1.0 bis 10.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Halogenierungsmittel und gegebenenfalls 0.01 bis 1.0 Mol, vorzugsweise 0.05 bis 0.1 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische,

- gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C.

- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol an 4-Cyanophenylhydrazin der Formel (II) im allgemeinen 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Iminocarbonester der Formel (V) ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

- 15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril oder Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man Alkylierungsmittel der Formel (VI) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

- 20 25 Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylaniolin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

30 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

- 35 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Id) im allgemeinen 1.0 bis 15.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Alkylierungsmittel der Formel (VI) und gegebenenfalls 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

40 Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

- 45 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

50 Die erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen Basen in Frage. Mit besonderem Vorzug verwendet man tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylaniolin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- 55 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 180 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) setzt man pro Mol an Amidazon der Formel (VII) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Phosgen und gegebenenfalls 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 3.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

- Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol an Phenylhydrazid der Formel (VIII) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Phosgen und gegebenenfalls 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 3.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische,

- 5 gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Es ist auch möglich die als Reaktionspartner infrage kommenden
- 10 Alkohole oder Thiole der Formel (IX) in einem entsprechenden Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (h- α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen

- 15 Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder -carbonate wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Natriummethylylat, Kalium-t-butylat oder Kaliumcarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- 20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- α) setzt man pro Mol an N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (Ik) im allgemeinen 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 1.5 Mol an Alkohol oder Thiol der Formel (IX) und 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Säuren, wie Essigsäure, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man als Reaktionspartner Alkylierungsmittel der Formeln (VI), (VII) oder (XI) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h- β) setzt man pro Mol an (Thio)Phenolderivat der Formel (X) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise jeweils 1,0 bis 15,0 Mol, an Alkylierungsmittel bzw. Acylierungsmittel der Formel (XI) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfsmittel, ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen alle üblicherweise für derartige Esterverseifungen und Decarboxylierungen verwendbaren Katalysatoren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natrium-

carbonat oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20 °C und 250 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) setzt man pro Mol an 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII) im allgemeinen 1.0 bis 15.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.5 Mol an saurem oder basischem Reaktionshilfsmittel ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur.

10 Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer ist es auch möglich, die intermediär auftretenden 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäuren zu isolieren und in einem getrennten Reaktionsschritt zu decarboxylieren.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

20

Dikotyle Unkräuter der Gattungen:

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Cheno podium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Cardus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen:

30 Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen:

35 Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen:

40 Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.
Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

50 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in mono- und dikotylen Kulturen, wie beispielsweise Soja oder Weizen einsetzen. Auch die Zwischenprodukte der Formel (X) besitzen gute herbizide Wirksamkeit.

Darüberhinaus greifen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünsch-

ter Weise beeinflussen.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder Schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatblaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (Amethyldione) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N-dimethyl-harnstoff (Metabenzthiazuron) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metamitron) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metribuzin) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, infrage. Auch Mischungen mit

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D);

2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP);

4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB);

(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA);

(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPP);

[(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPYR); 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure deren Methyl-oder deren Ethylester (DICLOFOP-[METHYL]);

2-{4-[6-Chlor-2-benzoxazolyl]-oxy}-phenoxy]-propansäure, deren Methyl- oder deren Ethylester

- (FENOXAPROP);
 Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX);
 Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid (ALACHLOR);
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-[(1H)-pyrazol-1-yl-methyl]-acetamid (METAZACHLOR);
 5 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid (METOLACHLOR);
 N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN);
 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin (TRIFLURALIN);
 N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff (CHLORTOLURON);
 N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON);
 10 2-[4,5-Dihydro-4-methyl-4-isopropyl-5-oxo-(1H)-imidazol-2-yl]-5-ethyl-pyridin-3-carbonsäure
 (IMAZETHAPYR);
 Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat
 (IMAZAMETHABENZ);
 15 2-[5-Methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-chinolincarbonsäure (IMAZAQUIN);
 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL);
 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL);
 N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET);
 Ethyl-2-[[4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl]-benzoat (CHLORIMURON);
 20 2-Chlor-N-{{[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl}-benzolsulfonamid
 (CHLORSULFURON);
 2-{[[((4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-amino]-sulfonyl}-benzoesäure oder deren Me-thylester (METSULFURON);
 3-[[[[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-
 carbonsäuremethylester (THIAMETHURON);
 25 N,N-Diisopropyl-S-(2,3,3-trichlorallyl)-thiolcarbamat (TRIALLATE);
 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE);
 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON);
 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN);
 2-[(2-Chlorphenyl)-methyl]-4,4-dimethylisoxazolidin-3-on [DIMETHAZONE];
 30 exo-1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-(2-methylphenyl-methoxy)-7-oxabicyclo-(2,2,1)-heptan (CINMETHYLIN)
 und
 0-(6-Chlor-3-phenyl-pyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE) sind möglich. Einige Mischungen zei-gen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden,
 35 Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann bei der Anwendung als Herbizide in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Wachstumregulatoren in den Formulierungen ebenfalls in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können dabei als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volumen-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Die Aufwandmengen können bei der Anwendung als Wachstumsregulatoren ebenfalls in einem größe-

ren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

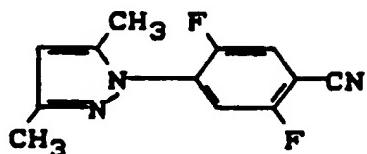
Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Herstellungsbeispiele

10

Beispiel 1

15



20

(Verfahren a)

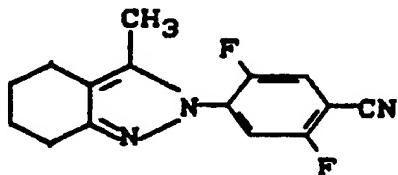
21,1 g (0,125 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und 12,5 g (0,125 Mol) 2,4-Pentandion werden in 250 ml Ethanol 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend für 15 Stunden auf 70 °C erhitzt und dann im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether verrührt und abgesaugt.

Man erhält 28 g (96 % der Theorie) an 4-(3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 122 °C.

30

Beispiel 2

35



40

(Verfahren a)

Zu 6,76 g (0,04 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin in 40 ml Eisessig gibt man 5,2 ml (0,04 Mol) 2-Acetylcylohexanon (vgl. z.B. J. org. Chem. 34, 1425-1429 [1969]), röhrt 2 Stunden bei Raumtemperatur, röhrt dann die Reaktionsmischung in 250 ml Eiswasser, extrahiert mit Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/n-Hexan um.

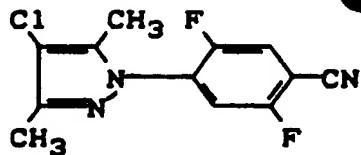
Man erhält 3,21 g (23,5 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylene-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 120 °C.

50

Beispiel 3

55

5



(Verfahren b)

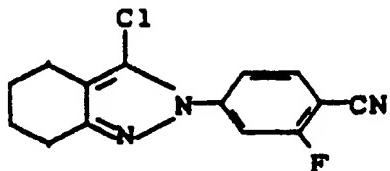
10 Zu 2,3 g (0,01 Mol) 4-(3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl)-2,5-Difluorbenzonitril in 50 ml Dichlormethan gibt man 1,68 g (= 1 ml; 0,012 Mol) Sulfurylchlorid, röhrt 15 Stunden bei 35 °C, lässt auf Raumtemperatur kommen, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und reinigt den Rückstand durch Verrühren mit Petrolether.

15 Man erhält 2,0 g (75 % der Theorie) an 4-(3,5-Dimethyl-4-chloro-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 153 °C.

Beispiel 4

20

25



(Verfahren c)

30

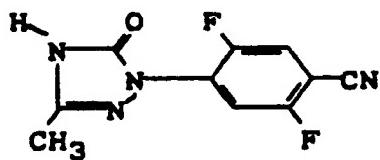
Zu 15 g (0,068 Mol) 1-(4-Cyano-3-fluorophenyl)-3,4-tetramethylen-(1H,4H)-pyrazolin-5-on in 28,8 ml (0,2 Mol) Phosphoroxychlorid gibt man 1,78 g (0,0068 Mol) Triphenylphosfin und erhitzt für 15 Stunden auf Rückflußtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 300 ml Eiswasser gegeben, 1 Stunde gerührt, ausgefallenes Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

35 Man erhält 15,2 g (81 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-3-fluorophenyl)-5-chloro-3,4-tetramethylenpyrazol vom Schmelzpunkt 84-86 °C.

40

Beispiel 5

45



(Verfahren d)

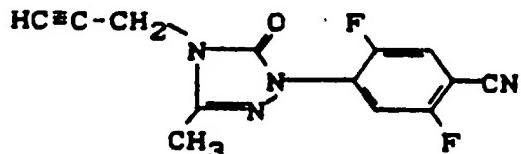
50

8,45 g (0,05 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenyl-hydrazin und 12,08 g (0,078 Mol) N-Ethoxycarbonylethanimidsäureethylester (vgl. z.B. Chem. Ber. 119, 2444-2457 [1986]) werden in 50 ml Xylool 8 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, danach abgekühlt auf Raumtemperatur, abgesaugt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert.

55 Man erhält 5,91 g (50 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-3-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 174 °C.

Beispiel 6

5



10

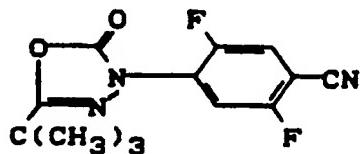
(Verfahren e)

2,36 g (0,01 Mol) 1-(4-Cyano-2,5-difluorophenyl)-2-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on und 1,52 g (0,011 Mol) Kaliumcarbonat in 20 ml Acetonitril werden 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend auf 25 °C abgekühlt, mit einer 80 prozentigen Lösung von 1,31 g (0,011 Mol) Propargylbromid in Toluol versetzt und weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wird im Vakuum eingeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und umkristallisiert aus Dichlormethan/Petrolether.

20 Man erhält 2,16 g (79 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-Difluorphenyl)-3-methyl-4-propargyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 127 °C.

Beispiel 7

25



(Verfahren g)

35

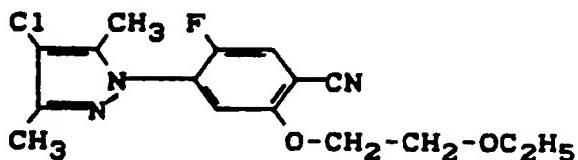
In eine Lösung von 20,24 g (0,08 Mol) 1-(4-Cyano-2,5-difluorophenyl)-2-pivaloylhydrazin in 200 ml Toluol werden 11,9 g (0,12 Mol) Phosgen eingeleitet, danach tropfenweise unter Rühren 24,24 g (0,24 Mol) Triethylamin in 20 ml Toluol zugegeben und eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung entfernt man Überschüssiges Phosgen, filtriert ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid ab, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Petrolether um.

Man erhält 14,33 g (64 % der Theorie) an 3-(4-Cyano-2,5-difluorophenyl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on vom Schmelzpunkt 137 °C.

45

Beispiel 8

50



55

(Verfahren h-α)

Zu 2,7 (0,01 Mol) 4-(3,5-Dimethyl-4-chlor-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril in 50 ml Ethylenglykolmono-

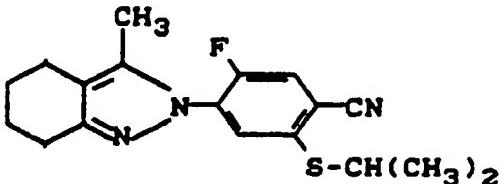
methylether gibt man bei 0 °C 0,8 g (0,025 Mol) 80prozentiges Natriumhydrid (in Paraffinöl), röhrt 4 Stunden bei 0 °C und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung gibt man unter Kühlung langsam 200 ml Wasser zu, röhrt eine Stunde bei Raumtemperatur, filtriert ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

- 5 Man erhält 3,2 g (95 % der Theorie) 4-(3,5-Dimethyl-4-chlor-1-pyrazolyl)-2-(2-ethoxyethoxy)-5-fluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 86 °C.

Beispiel 9

10

15



(Verfahren h-α)

20

Zu 3 g (0,011 Mol) 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylene-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril in 30 ml absolutem Acetonitril gibt man nacheinander 1,02 ml (0,011 Mol) Isopropylmercaptan und 0,84 g (0,015 Mol) gepulvertes Kaliumhydroxid. Anschließend wird die Mischung so lange bei 40 °C gerührt, bis im Dünn-schichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist, danach mit Dichlormethan versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt, der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) chromatographiert und aus n-Hexan umkristallisiert.

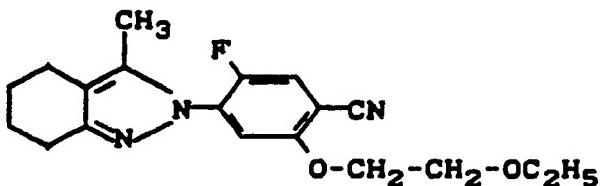
Man erhält 1,7 g (47 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylene-1-pyrazolyl)-5-fluor-2-isopropylbenzonitril vom Schmelzpunkt 105 °C.

30

Beispiel 10

35

40



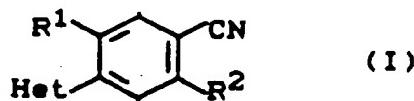
(Verfahren h-α)

Zu 0,51 g (0,017 Mol) Natriumhydrid in 30 ml N-Methylpyrrolidon gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise unter Röhren 1,7 ml (0,017 Mol) 2-Ethoxyethanol, röhrt weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur, gibt dann 4,1 g (0,015 Mol) 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylene-1-pyrazolyl)-2,5-difluorbenzonitril zu und röhrt anschließend so lange bei 80 °C, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 200 ml Eiswasser eingerührt, mit Toluol extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt, an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 2:1) und aus Diethylether/n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 3,51 g (68 % der Theorie) an 4-(5-Methyl-3,4-tetramethylene-1-pyrazolyl)-2-(2-ethoxyethoxy)-5-fluorbenzonitril vom Schmelzpunkt 84 °C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I):

55



5

Tabelle 1

	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
15	11	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		103
20	12	H	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		112-114
25	13	H	-O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃		69-72
30	14	H	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		62-64
35	15	H	-O-CH< CH ₂ F CH ₂ F		

45

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

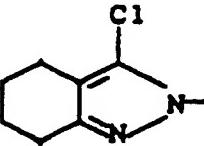
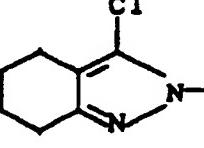
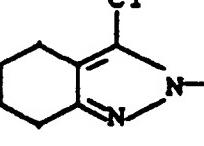
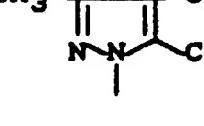
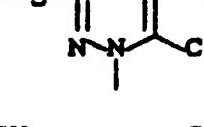
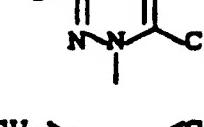
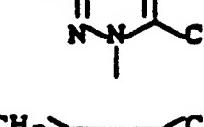
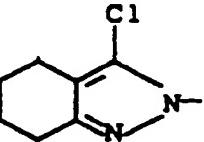
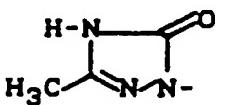
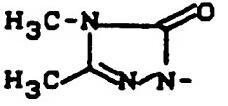
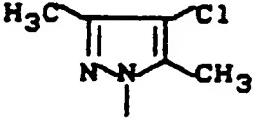
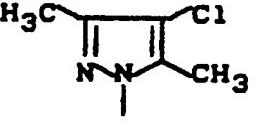
	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
10	16	F	F		112-113
15	17	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		106-108
20	18	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		107-109
25	19	F	F		146-149
30	20	F	OCH ₃		179-181
35	21	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		136-137
40	22	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃		127-128
45	23	F	-O-CH< CH ₂ F CH ₂ F		94-96

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
10	24	H	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		123-125
15	25	H	F		246-250
20	26	H	F		181-186
25	27	F	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃		94
30	28	F	-O-CH ₂ -C≡CH		136
35	29	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		118
40	30	F	-O-CH(CH ₃) ₂		88

45

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

5 Bsp. Nr.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
10 31	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		110
15 32	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		110
20 33	F	-O-CH(C ₂ H ₅ OOC)-CH ₃		86
25 34	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		116
30 35	F	-O-CH ₂ CH ₂ -O-C ₂ H ₅		97
35 36	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		94
40 37	F	-O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃		104

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

5	Bsp.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
10	38	F	-O-CH ₂ -CH=CH ₂		126
15	39	F	-O-CH(CH ₂ F) ₂		122
20	40	F	-S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅		107
25	41	F	-O-CH ₂ -C≡CH		104
30	42	F	-O-CH(CH ₃) ₂		108
35	43	F	-S-CH ₂ -COOCH ₃		103
40	44	F	-S-CH ₂ -COOCH ₃		108
45					

50

55

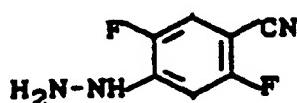
Tabelle 1 - Fortsetzung

5	Bsp.	R ¹	R ²	Het	Schmelzpunkt /°C
10	45	F	-S-CH ₂ -COOCH(CH ₃) ₂		135
15	46	F	-S-CH ₂ -COO-cyclohexyl		120
20	47	F	-O-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		112
25	48	F	-O-CH ₂ -C≡CH		141
30	49	F	-O-CH ₂ CH=CH ₂		120
35	50	F	-O-C ₃ H ₇ -iso		99

40

Herstellung der Ausgangsverbindungen45 Beispiel II-1

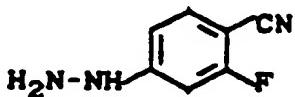
50



Zu 30 g (0,19 Mol) 2,4,5-Trifluorbenzonitril (vgl. z.B. EP-A 191 181) in 120 ml Ethanol gibt man 11 g (0,22 Mol) Hydrazinhydrat, erhitzt für 2 Stunden auf Rückflußtemperatur, kühlt ab auf Raumtemperatur, engt im Vakuum ein, verröhrt den Rückstand mit 50 ml Wasser, saugt ausgefallenes Produkt ab und trocknet.
Man erhält 24 g (75 % der Theorie) an 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 158 °C.

Beispiel II-2

5

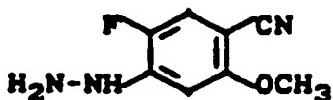


- 10 Zu 90 g (0,65 Mol) 2,4-Difluorbenzonitril (vgl. z.B. EP-A 122 693) in 300 ml Methanol gibt man tropfenweise unter Rühren 45 g (0,9 Mol) Hydrazinhydrat, erhitzt für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur, engt dann im Vakuum ein, verröhrt den Rückstand mit 300 ml Wasser, saugt ab und trocknet.
 Man erhält 73 g (74 % der Theorie) an 4-Cyano-3-fluorophenylhydrazin vom Schmelzpunkt 136 °C.

15

Beispiel II-3

20



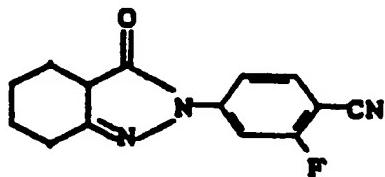
- 25 Zu 13 g (0,076 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin in 100 ml Methanol gibt man 5 g (0,125 Mol) gepulvertes Natriumhydroxid, erhitzt dann für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur, engt anschließend im Vakuum ein, gibt den Rückstand in 50 ml Wasser, neutralisiert durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure, saugt ausgefallenen Feststoff ab und kristallisiert aus Toluol um.

30 Man erhält 9 g (65 % der Theorie) an 4-Cyano-2-fluoro-5-methoxyphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 155-156 °C.

Beispiel IV-1

35

40

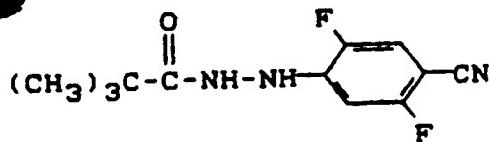


- 45 Zu 11 g (0,08 Mol) 4-Cyano-3-fluorophenylhydrazin in 80 ml Ethanol gibt man 11,3 ml (0,096 Mol) 2-Ethoxycarbonylcyclohexanon (vgl. z.B. J. chem. Soc. D 1970, 326-327), erhitzt für 8 Stunden auf Rückflußtemperatur, kühlt dann auf 60 °C, gibt 0,5 ml Schwefelsäure zu, röhrt 15 Stunden bei 60 °C, gibt dann 500 ml Wasser zu, saugt ausgefallenes Produkt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

50 Man erhält 17,7 g (99 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-3-fluorophenyl)-3,4-tetramethylene-(1H,4H)-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 218-220 °C.

Beispiel VIII-1

55



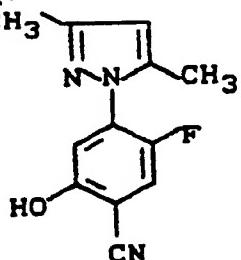
Zu 16,9 g (0,1 Mol) 4-Cyano-2,5-difluorphenylhydrazin und 12,4 g (0,105 Mol) Triethylamin in 50 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 12,05 g (0,1 Mol) Pivaloylchlorid, röhrt nach beendeter Zugabe 10 Stunden bei 20 °C, engt dann im Vakuum ein, verteilt den Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 24,85 g (98 % der Theorie) an 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-2-pivaloylhydrazin vom Schmelzpunkt 167 °C.

15

Beispiel X-1:

20

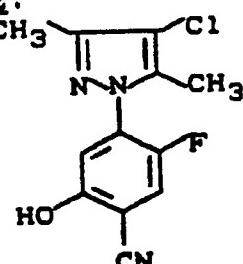


Schmelzpunkt: 116 °C

25

Beispiel X-2:

30



Schmelzpunkt: > 260 °C

35

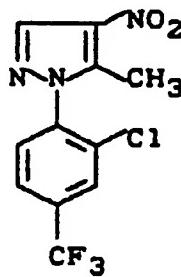
40

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:

45

50



(A)

55

1-(2-Chloro-4-trifluoromethylphenyl)-5-methyl-4-nitropyrazol
(bekannt aus EP-A 200 872/Beispiel 19)

Beispiel A

Pre-emergence-Test

- 5 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in %
- 15 Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung
 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen
- 20 10, 14, 16, 17, 18 und 23.

Beispiel B

- 25 Post-emergence-Test

- Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether
 30 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung
 40 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18, 23 und 44.

Beispiel CEntlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle

- 50 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat
 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.
 55 Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 1 Woche werden der Blattfall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu den Kontrollpflanzen bonitiert. Es bedeuten:

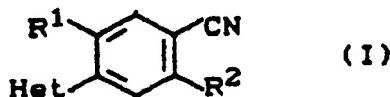
- 0 kein Austrocknen der Blätter, kein Blattfall
 + leichtes Austrocknen der Blätter, geringer Blattfall
 ++ starkes Austrocknen der Blätter, starker Blattfall
 +++ sehr starkes Austrocknen der Blätter, sehr starker Blattfall
 5 Eine deutliche Überlegenheit im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle zeigen in diesem Test beispielweise die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 13 und 16.

Ansprüche

10

1. N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der allgemeinen Formel (I),

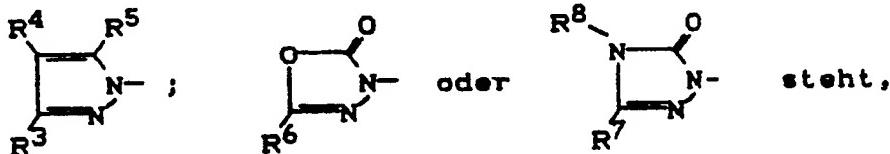
15



20

in welcher
 Het für einen Heterocyclus der Formel

25



30

R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
 wobei

35

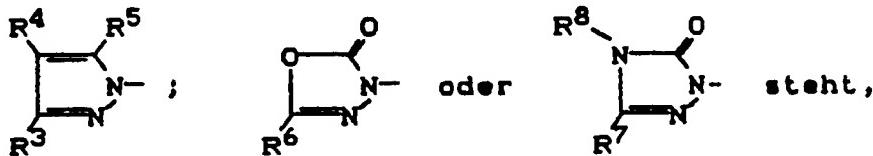
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
 R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
 R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
 für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
 R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
 für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
 R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht oder
 R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

40

2. N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 Het für eine Heterocyclus der Formel

45

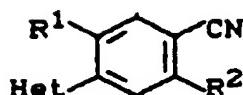
50



55

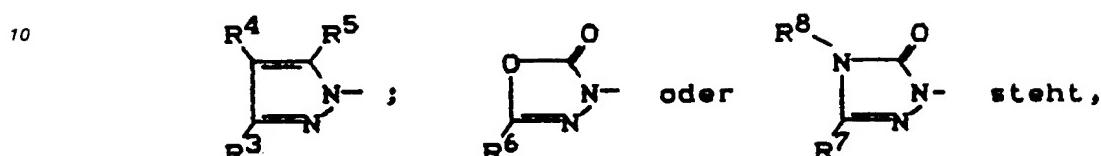
R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht und
 R² für Fluor, Chlor oder Brom oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
 wobei
 R³ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für
 geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder

- verschiedenen Halogenatomen steht und
 R^4 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder
- 5 R^3 und R^4 gemeinsam für einen zweifachverknüpften Alkandiyrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,
 R^5 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht,
 R^6 für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl
- 10 mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- 15 R^7 für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- 20 R^8 für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen steht oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- 25 R^9 für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder
- 30 R^7 und R^8 gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen
 R^9 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, (Bis-Alkoxy)alkyl, (Bis-Alkylthio)alkyl, Alkylcarbonylalkyl, Alkoxy carbonylalkyl oder Alkoxyalkoxycarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und
- 35 gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxycarbonylalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^9
- 40 außerdem für jeweils gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Oxetanylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyl, Tetrahydrofuranylalkyloxycarbonylalkyl oder Tetrahydropyranylalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen steht oder R^9 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten infrage
- 45 kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und
- 50 X für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- 55 3. Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I)

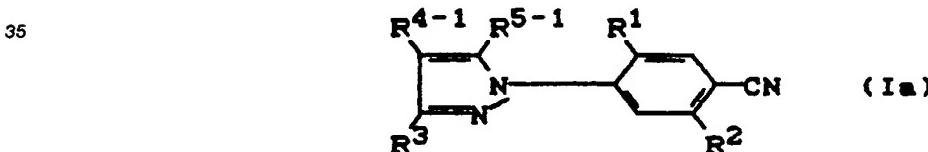


(I)

in welcher
Het für einen Heterocyclus der Formel

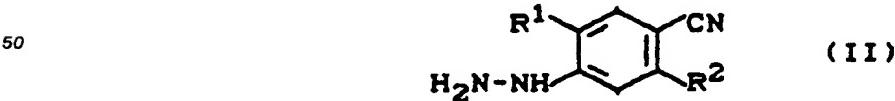


- R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R³ steht,
wobei
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
R⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder
für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und
R⁸ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht oder
R⁷ und R⁸ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
dadurch gekennzeichnet, daß man
(a) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ia),

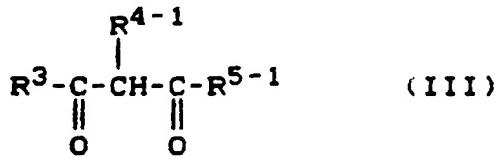


40

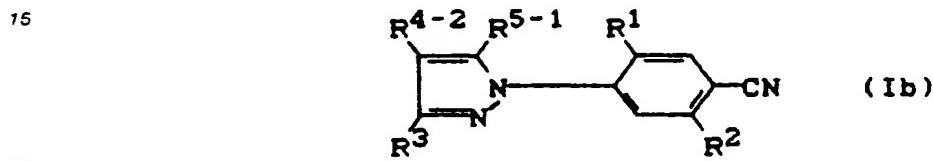
- in welcher
R⁴-1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder gemeinsam mit R³ für einen zweifach verknüpften
Alkandiylrest steht,
R⁵-1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
45 R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, erhält,
wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



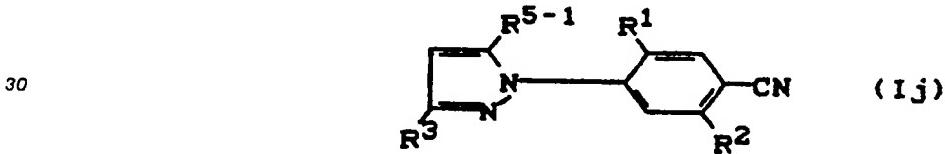
- 55 in welcher
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit 1,3-Diketonen der Formel (III),



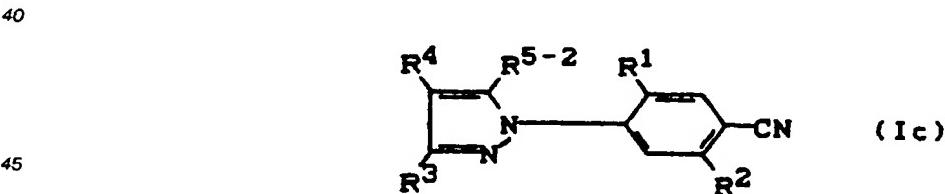
- in welcher
 R^3 , R^4-1 und R^5-1 die oben angegebene Bedeutung haben,
10 oder mit Derivaten dieser Diketone, wie beispielsweise Enolethern, Enolestern, Ketalen, Enolether-Ketalen, Enaminen oder β -Halogenvinylketonen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt; oder daß man
(b) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ib),



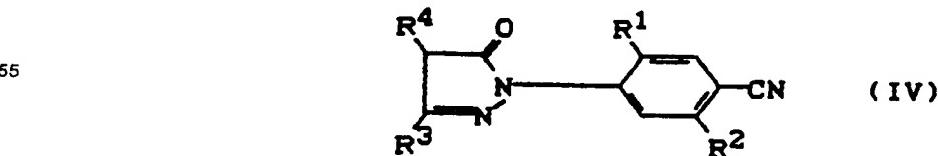
- 20
- in welcher
 R^4-2 für Halogen steht,
 R^5-1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
25 R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ij),



- 35
- in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 und R^5-1 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit einem Halogenierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt; oder das
man
(c) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ic),



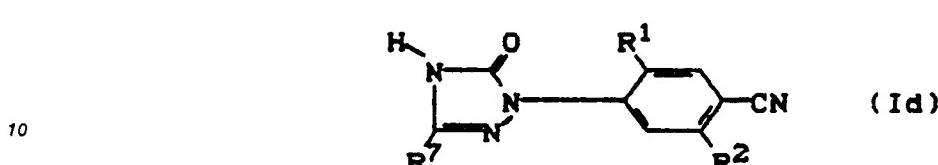
- 50
- in welcher
 R^5-2 für Halogen steht und
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV),



in welcher

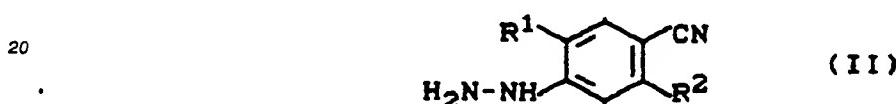
R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt; oder daß man

- 5 (d) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),



in welcher

- 15 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II),



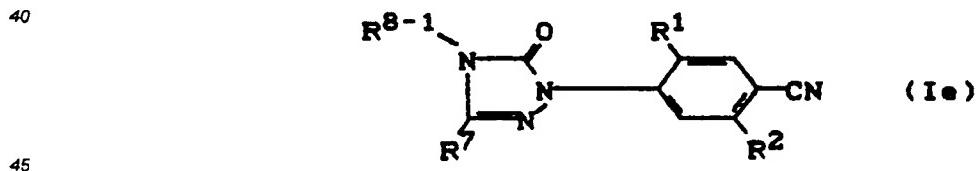
25 in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Iminocarbonestern der Formel (V),



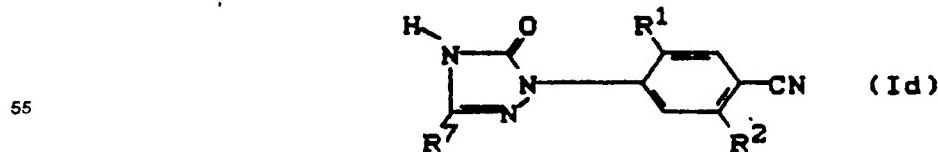
35 in welcher

R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils für Alkyl stehen und
R⁷ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt; oder daß man
(e) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ie),

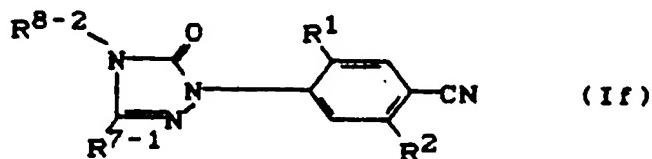


in welcher

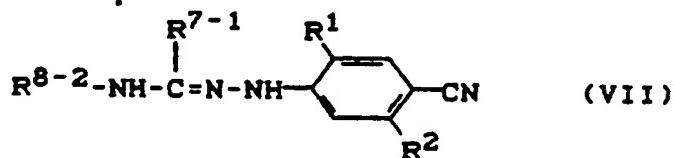
R⁸⁻¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl steht und
R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Id),



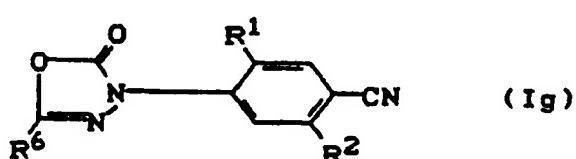
- in welcher
 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Alkylierungsmitteln der Formel (VI),
 R⁸⁻¹-E¹ (VI)
- 5 in welcher
 R⁸⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 E¹ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt; oder daß man
- 10 (f) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (If),



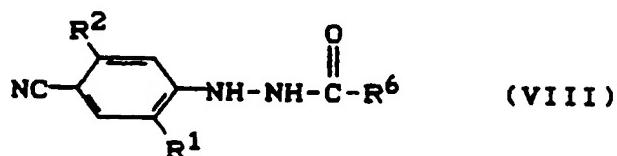
- in welcher
 20 R⁷⁻¹ und R⁸⁻² gemeinsam für einen zweifach verknüpften Alkandiyrest stehen,
 erhält, wenn man Amidrazone der Formel (VII),



- 30 in welcher
 R⁷⁻¹ und R⁸⁻² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
 eines Reaktionshilfsmittels umsetzt; oder daß man
 (g) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ig),

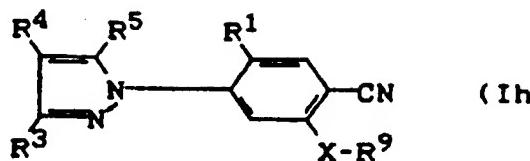


- in welcher
 R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,
 erhält, wenn man Phenylhydrazide der Formel (VIII),



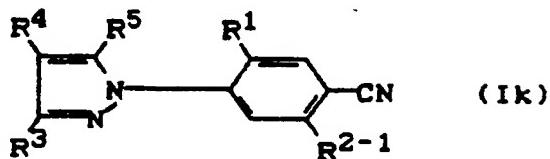
- in welcher
 55 R¹, R² und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosgen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenfalls in Gegenwart eines
 Reaktionshilfsmittels umsetzt; oder daß man
 (h) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ih),

5



- 10 in welcher
 R^1, R^3, R^4, R^5, R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man
(a) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik),

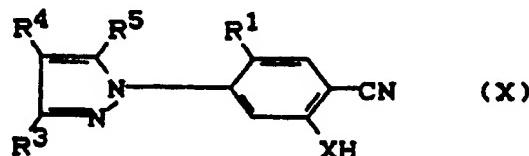
15



20

- in welcher
 R^{2-1} für Halogen steht und
 R^1, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,
25 mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),
 $R^9\text{-}XH$ (IX)
in welcher
 R^9 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umsetzt oder daß man
30 (B) (Thio)Phenolderivate der Formel (X),

35



40

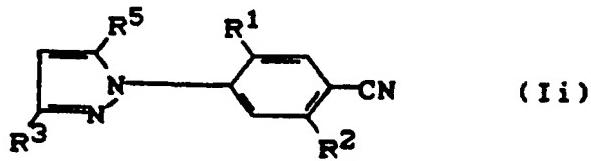
- in welcher
 R^1, R^3, R^4, R^5 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Alkylierungs- bzw. Acylierungsmitteln der Formel (XI),

$R^9\text{-}E^2$ (XI)

in welcher

- 45 R^9 die oben angegebene Bedeutung hat und
 E^2 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
hilfsmittels umsetzt; oder daß man
(i) N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (ii),

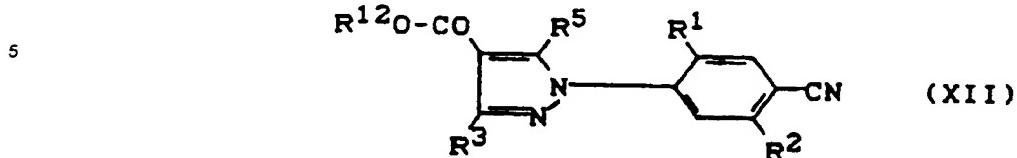
50



55

in welcher

R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man 1-Arylpyrazolyl-4-carbonsäureester der Formel (XII),



10 in welcher
R¹² für Alkyl steht und
R¹, R², R³ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
nungsmittels verseift und anschließend thermisch decarboxyliert.

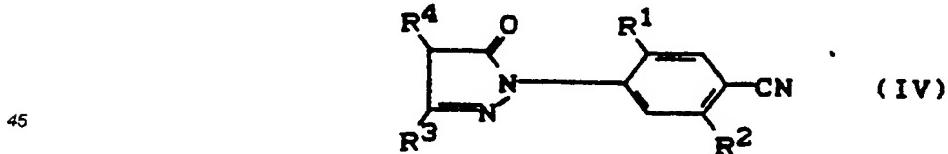
- 15 4. Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens
einem N-Aryl-Stickstoffheterocyclus der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffhete-
rocylen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum
einwirken läßt.
20 6. Verwendung von N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur
Bekämpfung von Unkräutern und/oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.
7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und/oder pflanzenwuchsregulierenden Mitteln, dadurch
gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit
25 Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

8. 4-Cyanophenylhydrazine der Formel (II)



in welcher
R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
wobei
X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht.

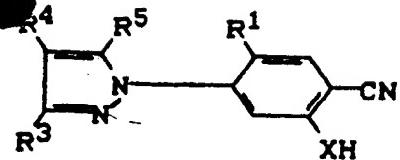
40 9. N-Aryl-pyrazolinone der Formel (IV).



in welcher
R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht,
R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,
wobei
X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,
R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
R³ und R⁴ gemeinsam für zweifachverknüpftes Alkandiyyl stehen.

50 10. (Thio)Phenolderivate der Formel (X).

5



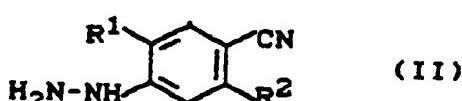
(X)

in welcher

 R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht und10 R^3 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und R^4 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder R^3 und R^4 gemeinsam für zweifach verknüpftes AlkandiyI stehen, R^5 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht.

11. Verfahren zur Herstellung von 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II)

15



20

in welcher

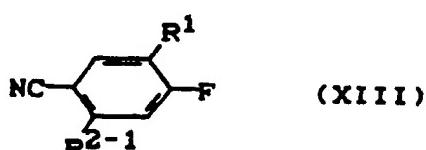
 R^1 für Wasserstoff oder Halogen steht undR² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht,

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Fluorbenzonitrile der Formel (XIII),

30



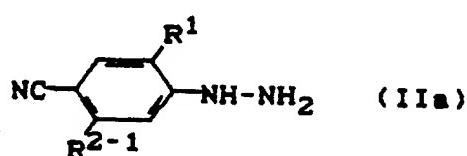
35

in welcher

 R^{2-1} für Halogen steht und R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

40 mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die so erhältlichen 4-Cyano-phenylhydrazine der Formel (IIa),

45



50

in welcher

 R^1 und R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in einer nachfolgenden 2. Stufe mit Alkoholen oder Thiolen der Formel (IX),

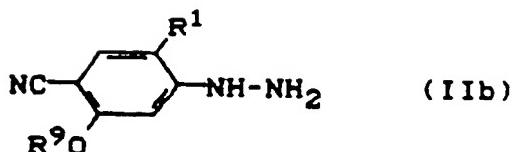
 $R^9\text{-}X\text{-}H$ (IX)

in welcher

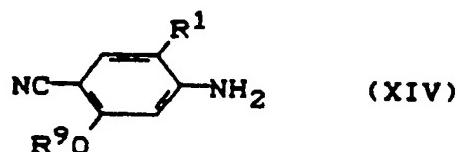
55 R^9 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht und X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt oder daß man

4-Cyanophenylhydrazine der Formel (IIb),

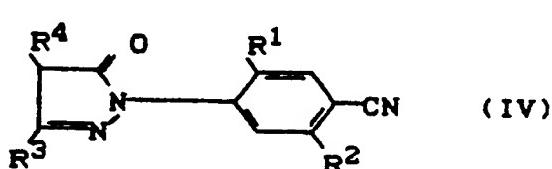


- in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 10 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,
 mit 4-Aminobenzonitrile der Formel (XIV),



- 20 in welcher
 R¹ und R⁹ die oben angegebene Bedeutung haben,
 zunächst mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure diazotiert und anschließend mit einem Reduktionsmittel
 reduziert.

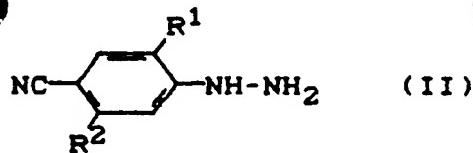
12. Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-pyrazolinonen der Formel (IV)



- 30 in welcher
 R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht,
 R² für Halogen oder für einen Rest -X-R⁹ steht, wobei
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 R⁹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
 40 R³ und R⁴ gemeinsam für zweifachverknüpftes Alkandiyyl stehen,
 dadurch gekennzeichnet, daß man β -Ketoester der Formel (XV)

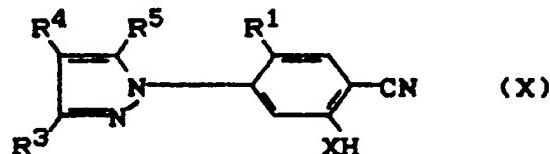


- 50 in welcher
 R¹³ für Alkyl steht und
 R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit 4-Cyanophenylhydrazinen der Formel (II),

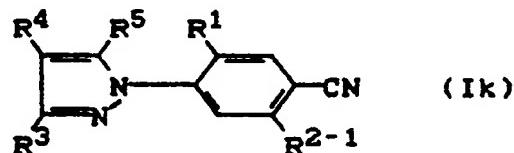


- in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktions-
 hilfsmittels umsetzt.

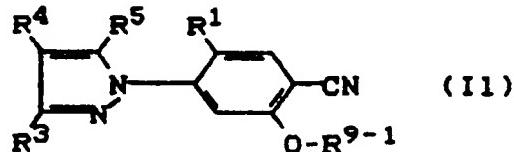
13. Verfahren zur Herstellung von (Thio)Phenolderivaten der Formel (X)



- 20 in welcher
 R¹ für Wasserstoff oder Halogen steht und
 R³ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und
 R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht oder
 25 R³ und R⁴ gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl stehen,
 R⁵ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
 dadurch gekennzeichnet, daß man N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (Ik)



- 35 in welcher
 R²⁻¹ für Halogen steht und
 R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Natriumhydrogensulfid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 40 Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Stickstoff- oder Argonschutzgas-
 atmosphäre umsetzt oder daß man
 N-Aryl-Stickstoffheterocyclen der Formel (II),



- 50 in welcher
 R¹, R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben und
 R⁹⁻¹ für Allyl oder für Benzyl steht,
 mit Reduktionsmitteln in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
 nungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.
- 55



EP 89120848.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)		
A	<p>EP - A2 - 0 138 527 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,8-15 *</p> <p>-----</p>	1-13	C 07 D 231/12 C 07 D 231/54 C 07 D 231/56 C 07 D 231/16 C 07 D 271/07 C 07 D 249/12 C 07 D 471/04 C 07 D 405/12 C 07 D 407/12 C 07 C 255/66 A 01 N 43/56 A 01 N 43/653 A 01 N 41/82		
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 25, 22. Dezember 1986, Columbus, Ohio, USA YANAGI MIKIO et al. "Pre- paration of (nitrophenyl) pyrazoles as herbicides" Seite 791, Spalte 1, Zu- sammenfassung-Nr. 226 556j & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 165 373 (86 165 373)</p> <p>-----</p>	1-13	RECHERCHEIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)		
			C 07 D 231/00 C 07 D 271/00 C 07 D 249/00 C 07 D 471/00 C 07 D 405/00 C 07 D 407/00 C 07 C 255/00		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
WIEN	21-12-1989	BRUS			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung					
P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				